

Departamento de Superficies y Recubrimientos
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN BORO, CARBONO Y NITRÓGENO

Tesis Doctoral

Ricardo Torres Guzmán

Director: Dr. Ignacio Jiménez Guerrero

Madrid, Febrero de 2012



**Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid**

Índice de contenidos

Índice.....	1
1. Introducción	5
1.1. Introducción	5
-Nanoestructuración	7
1.2. Objetivos	10
2. Técnicas experimentales	17
2.1. Técnicas de preparación de materiales	17
2.1.1. Deposición de lámina delgada por IBAD PVD	17
2.1.1.1. Evaporación por haz de electrones	19
- Velocidad de evaporación en función de la corriente de emisión	22
- Velocidad de evaporación en función de la distancia	23
- Velocidad de evaporación en función de Θ	24
- Velocidad de evaporación frente al tiempo	26
2.1.1.2. Asistencia mediante haz de iones	28
- Curvas de calibración de la corriente en muestra.....	30
2.1.1.3. Descripción del sistema rotatorio y de pantallas. Calibración y control del periodo de las multicapas	34
2.1.2. Atrición mecánica en molino de bolas	40
2.2. Técnicas de preparación espectroscópicas	41
2.2.1. Espectroscopía óptica por descarga luminiscente (GDOES)	41
2.2.2. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES)	43
2.2.3. Espectroscopía infrarroja (IR)	44
2.3. Técnicas de caracterización microscópica	45
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	47
2.3.2.1. Preparación de muestras para TEM	48
2.3.2.2. Listado de microscopios utilizados	48
2.3.2.3. Espectroscopía de pérdida de electrones (EELS)	50
2.3.2.4. Microscopía de transmisión filtrada en energía (EFTEM)	51
2.3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión en barrido (STEM)	52
2.3.3. Microscopía de transmisión de rayos X en barrido (STXM)	53
2.4. Técnicas basadas en haces de iones	54
2.4.1. Espectroscopía de retrodispersión de Ruthrford	54
2.4.2. Análisis de detección por retroceso elástico	55
2.5. Técnicas de caracterización mecánica	56
2.5.1. Perfilometría	56
2.5.2. Tribometría	57
2.5.3. Nanoindentación	58
2.6. Otras técnicas	58
2.6.1. Análisis de nanopartículas por dispersión dinámica de luz (DLS) ..	58
2.6.2. Difracción de rayos X (XRD)	59
2.6.3. Termogravimetría con detección de masas (TG-MS)	60

2.6.4. Análisis elemental	60
3. Capas de BCN intrínsecamente estructurado	65
3.1. Introducción	65
3.2. Microestructura y nanoestructura de capas de BC _x N	67
3.3. Propiedades mecánicas en función del contenido en carbono	75
3.4. Cambios estructurales en función del tiempo	79
Conclusiones	83
4. Preparación de nanopartículas por molienda mecánica	89
4.1. Introducción	89
4.2. Síntesis por molienda mecánica	90
4.3. Análisis por microscopía TEM	103
4.3.1. Imágenes TEM filtradas en energía	107
4.4. Análisis de estabilidad térmica	110
Conclusiones	115
5. Capas nanocomposites por incorporación de partículas preformadas	121
5.1. Introducción	121
5.2. Métodos de preparación	122
5.3. Dispersión en fase líquida de nanopartículas de WS ₂	123
5.4. Deposición de nanopartículas de WS ₂ sobre sustratos de Si por inmersión	131
5.4.1. Depósito mediante una única inmersión	132
5.4.2. Depósito por inmersiones múltiples	134
5.5. Recubrimiento de sustratos pretratados por métodos CVD/PVD. Estudio comparativo	141
5.5.1. TiN crecido por pulverización catódica sobre Si/IF-WS ₂	143
5.5.2. a-C:H crecido por deposición química en fase de vapor por resonancia ciclotrónica de electrones sobre Si/IF-WS ₂	144
5.5.3. a-C crecido por deposición física en fase de vapor mediante evaporación térmica	147
5.6. Ensayos tribomecánicos en lámina de a-C:H/IF-WS ₂	150
5.6.1. Ensayos tribomecánicos a humedad constante	151
5.6.2. Ensayos tribomecánicos a humedad variable	152
5.6.3. Ensayos tribomecánicos frente a acero	155
5.6.4. Resistencia al desgaste	158
Conclusiones	159
6. Multicapas de compuestos B-C-N	165
6.1. Introducción	165
6.2. Multicapas B/C	169
6.2.1. Motivación	169
6.2.2. Estudio de la estructura de multicapas	170
6.2.3. Análisis por espectroscopía TEM y espectroscopía EELS	172
6.2.4. Propiedades mecánicas	180
6.3. Multicapas C/BN	181
6.3.1. Motivación	181
6.3.2. Estudio de la estructura de multicapas	183
6.3.2.1. Identificación de la estructura de multicapas por GDOES y TEM	184
6.3.2.2. Análisis por microscopía TEM	186
6.3.2.3. Análisis por espectroscopías a escala nanométrica.	

STXM, EELS y XANES	194
6.3.2.4. Evaluación teórica del efecto del bombardeo	206
6.3.2.5. Propiedades mecánicas	208
Conclusiones	210
7. Conclusiones	217

1. Introducción y objetivos.

1.1. Introducción.

El ser humano se ha encontrado ante la necesidad y la capacidad de modificar los materiales que encuentra en la naturaleza en su propio beneficio. Históricamente, el desarrollo y la evolución de las sociedades han estado íntimamente vinculados a la capacidad de sus miembros para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades de tal modo que una sociedad tecnológicamente más avanzada produce materiales más sofisticados y viceversa. Los prehistoriadores han encontrado útil clasificar las primeras civilizaciones a partir de algunos materiales usados: Edad de Piedra, Edad del Cobre, Edad de Bronce, Edad del Hierro e incluso se habla a día de hoy de la era de la microtecnología y, de momento, la incipiente era de la nanotecnología.

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala de nanómetros (0.000000001 metros), así como la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, esta muestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas como consecuencia del aumento en la importancia de las propiedades superficiales de los cuerpos. La combinación ordenada de componentes a nivel nanométrico puede producir efectos de sinergia, es decir, la obtención de propiedades cuantitativamente mejores a la suma de las propiedades de los componentes individuales e incluso la aparición de propiedades emergentes, no contenidas en ninguno de sus componentes individuales. El caso extremo de aparición de propiedades emergentes en la naturaleza a esta escala es la aparición de la vida a partir de moléculas de unos pocos nanómetros. En el área de la Ciencia de los Materiales, se pueden encontrar ejemplos de nanoestructuración no intencionada en materiales clásicos como los aceros eutectoides formados por láminas de espesores nanométricos o los aceros de las espadas sirias del siglo XII, en los que se han encontrado cantidades significativas de nanotubos de carbono. Si bien es cierto que el desarrollo de esta clase de materiales establece una relación empírica entre el método de preparación de materiales estructurados a escala de nanómetros y las propiedades del material, el concepto de nanotecnología incluye además otros conceptos. El control de las estructuras creadas así como el conocimiento de la relación entre dicha estructura y las propiedades del material permite generalizar las relaciones causa-efecto a otros sistemas análogos al estudiado. Otros aspectos de interés que van en paralelo a la reducción del tamaño de los materiales utilizados son la reducción de los recursos empleados y de los residuos generados en la producción de dispositivos basados en componentes nanométricos.

-Nanoestructuración.

En esta tesis se van a abordar cuatro aproximaciones a la nanoestructuración: 1.- nanoestructuración intrínseca, 2.- nanopartículas. 3.- nanocomposites y 4.- multicapas de periodo nanométrico. En general, el objetivo de los dos primeros tipos de estructuración es la optimización de una propiedad en particular, relacionada directamente con la fase buscada. Por el contrario, las otras dos estrategias buscan balancear dos o más propiedades mediante la coexistencia de dos o más fases que combinan estas propiedades en suma o sinergia.

Esta tesis trata sobre la síntesis y caracterización de recubrimientos nanoestructurados basados en los elementos boro carbono y nitrógeno. El interés de este sistema químico es múltiple. Por un lado, materiales como el diamante, el carburo de boro (B_4C) o el nitruro de boro cúbico ($c\text{-BN}$) son algunos de los materiales más duros conocidos. Además, otro material perteneciente a este sistema como es el nitruro de carbono ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) ha sido propuesto como candidato teórico a ser más duro que el diamante. Como consecuencia lógica de estas propiedades, dichos materiales se emplean en aplicaciones mecánicas de lo más variado tales como el mecanizado de piezas [1,2,3] la ingeniería automovilística [4], aeronáutica [5][6], electrónica [7] y un largo etcétera [7,8,9,10]. Por otro lado, es conocida la versatilidad del carbono a la hora de formar estructuras nanométricas diversas tales como el grafeno, los nanotubos o los fullerenos. Si se tiene en cuenta que los pares atómicos C-C y B-N son isoelectrónicos [12], puede entenderse que sea posible sustituir formalmente un par C-C por un par B-N en cualquiera de las estructuras del carbono (diamante, grafeno, fullereno...) para obtener esa misma estructura de partida con composición $C_{2x}(BN)_{1-x}$, idéntica a cualquiera de las formas alotrópicas del carbono, ya sea cúbico[13], hexagonal[14], turbostrático[15] fullerenos[16], nanotubos[17]. Por otro lado una estructura muy concreta permite composiciones distintas en función de x , lo que aumenta la

versatilidad de los materiales B-C-N frente a los de carbono. Puesto que estamos hablando de aplicaciones tribomecánicas, la mayor estabilidad de las fases BCN frente a oxígeno a altas temperatura supone otro valor adicional frente a las estructuras de carbono puro [18][19].

La nanoestructuración de los materiales BCN se ha abordado desde el punto de vista de las cuatro aproximaciones mencionadas anteriormente; nanoestructuración intrínseca, nanopartículas, nanocomposites y multicapas de periodo nanométrico.

-Nanoestructuración intrínseca. Por nanoestructuración intrínseca de un material nos referimos al control de la mesoestructura de un sólido de la cual dependen directamente las propiedades de este material. Un ejemplo típico sería la formación de estructuras laminares con bajo módulo de cizalla paralelas a la superficie en un material autolubricado. Este tipo de nanoestructuración se aborda en el capítulo 3 para el caso concreto de láminas delgadas de BCN.

-Síntesis de nanopartículas. Debido a su elevada relación superficie/volumen, las propiedades superficiales se maximizan al encontrarse el material en tamaño nanométrico. Entre estas propiedades superficiales son de especial interés la actividad catalítica y la adsorción de gases en superficie. Además, la reactividad química en estado sólido también depende de la superficie reactiva, con lo que la reducción del tamaño a escala nanométrica favorece los procesos de síntesis y/o sinterización de materiales cerámicos en volumen. Este tipo de nanoestructuración se aborda en el capítulo 4 para el caso concreto de nanopartículas de BCN.

-Nanocomposites. La incorporación de elementos de inclusión o cargas dentro de una matriz de un material concreto pretende mejorar las propiedades de la matriz mediante la adición de una nueva fase con propiedades complementarias [20]. Es especialmente importante la correcta dispersión de estos elementos de inclusión a lo largo de toda la matriz. La estructuración a nivel nanométrico hace que el comportamiento del material a nivel

macroscópico sea homogéneo y que no se observen variaciones de las propiedades a lo largo de la muestra, así como en profundidad. Este tipo de nanoestructuración se abordará en el capítulo 5 de este trabajo para el caso concreto de nanocomposites con matriz de carbono amorfo hidrogenado con nanopartículas de fulereno inorgánico de WS_2 . La elección de la matriz se hizo basada en el amplio uso del a-C:H en aplicaciones tribomecánicas debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Como carga se ha elegido nanopartículas de fulereno inorgánico de WS_2 . EL WS_2 , tanto como fulereno inorgánico como en forma clásica posee una estructura laminada con un bajo módulo de cizalla entre láminas, lo que le confiere unas excelentes propiedades como lubricante sólido. En caso del fulereno inorgánico, las láminas forman cajas cerradas concéntricas en forma de cebolla y se liberan al romperse esta estructura de cebolla por efecto de la presión [21]. Por eso, se espera que al introducirlo dentro de una matriz cerámica sometida a rozamiento, disminuya el coeficiente de fricción y de desgaste de ésta. Esta parte de la tesis ha venido motivada en parte por la participación en el proyecto europeo FOREMOST (NMP3-CT-2005-515840) que buscaba la incorporación de nanopartículas de fulereno inorgánico de WS_2 dentro de diversos recubrimientos para la mejora de las propiedades tribomecánicas de piezas ingenieriles de uso real.

-Multicapas: Puesto que las superficies e intercaras presentan composición y/o propiedades distintas a las que presenta un material en volumen, la estructuración de un material en forma de multicapas permite promocionar la participación de estas fases presentes en estas intercaras o de las propiedades emergentes en intercaras abruptas. De esta manera es posible no solo formar fases de una manera ordenada en forma de planos paralelos sino también reducir los estreses típicos de un material [22], de estabilizar fases que no son estables en volumen[23] o poner barreras a la propagación de fracturas en el material[24,25]. Este tipo de nanoestructuración se abordará en el capítulo 6 de este trabajo para el caso concreto de multicapas boro/carbono y carbono/nitruro de boro.

1.2. Objetivos

A continuación se describen los objetivos concretos buscados en cada uno de los capítulos de este trabajo.

1. Nanoestructuración intrínseca (capítulo 3).

El estado del arte previo a este trabajo establece una relación directa entre las propiedades mecánicas de láminas delgadas con composición BC_xN crecidas por IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) y su contenido en carbono, obteniéndose mejores propiedades mecánicas cuanto mayor es x [26]. El objetivo dentro de esta tesis es dilucidar si existe un cambio de estructura asociado al cambio conocido en las propiedades y, de ser así, clarificar qué estructura proporciona el mejor comportamiento mecánico. Igualmente, se pretende clarificar la formación o no de fases segregadas en dichas láminas BC_xN .

2. Nanopartículas (capítulo 4).

Puesto que es sabido que técnicas energéticas como el IBAD puede producir compuestos ternarios BCN basados en planos hexagonales corrugados y entrelazados, actuando a energías de 500 eV/átomo [27-30], se pretende comprobar si una técnica que trabaja a unas energías de 1-10 eV/átomo como es la atrición mecánica en molino de bolas, es capaz de producir igualmente fase ternaria BCN. En caso de detectarse fase ternaria, se pretende caracterizar la estructura a nivel nanométrico así como la aparición o no de fases segregadas.

3. Nanocomposites (capítulo 5).

El principal problema que se plantea a la hora de sintetizar nanocomposites mediante técnicas en fase de vapor radica en la incorporación de los elementos de inclusión dentro de la matriz de manera dispersa a lo largo de todo el espesor del recubrimiento simultáneamente al depósito de la matriz. Puesto que los intentos de inyección de nanopartículas simultánea al

depósito no aportaron resultados satisfactorios [31-33], se planteó la alternativa de la preparación en dos fases, una de pretratamiento de sustratos con suspensiones de nanopartículas y la otra de depósito del material que conforma la matriz por técnicas en fase de vapor sobre el sustrato preparado en la primera fase. El principal objetivo de este capítulo es comprobar la viabilidad de esta metodología. Se utilizaron nanopartículas de IF-WS₂ (fulereno inorgánico de WS₂) debido a sus buenas propiedades como lubricante sólido [34]. Pretende comprobarse la influencia de la incorporación de nanopartículas de IF-WS₂ en el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste de los materiales en los que se logró crecer una estructura de nanocomposite.

4. Multicapas (capítulo 6):

Por último, se abordó la síntesis y caracterización de multicapas compuestas por fase alternadas de boro y carbono así como de nitruro de boro y carbono mediante PVD. Pretende establecerse las condiciones de depósito y los tamaños de periodo límite para los cuales la estructura de multicapas con fases alternadas es estable. Se va a estudiar el posible mezclado de los materiales de las distintas fases mediante difusión a través de la intercara. Además se pretende estudiar la estabilidad mecánica de las estructuras de multicapas y su posible delaminación frente a ensayos tribomecánicos.

Bibliografía

- [1] S. Veldhuis, G. Dosbaeva, and G. Benga, "Application of ultra-thin fluorine-content lubricating films to reduce tool/workpiece adhesive interaction during thread-cutting operations," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 47, Mar. 2007, pp. 521-528.
- [2] K. Holmberg, A. Matthews, and H. Ronkainen, "Coatings tribology — contact mechanisms and surface design," *Tribology International*, vol. 31, 1998, pp. 107-120.

- [3] E. Roman, "Carbon based coatings for high temperature cutting tool applications," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, 2002, pp. 176-184.
- [4] Y. Taga, "Review of plasma thin-film technology in automobile industry," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, Feb. 1999, pp. 339-346.
- [5] P.D. Fleischauer and M.R. Hilton, "International applications of space tribology," *Aerospace*, 1990, pp. 135-139.
- [6] F. Caspers, E. Montesinos, I. Montero, V.E. Boria, D. Raboso, L. Galan, B. Gimeno, W. Bruns, C. Vicente, S. Anza, J. Gil, L. Conde, E.T.S.I. Aeronáuticos, and U.P.D. Madrid, "A novel technique for mitigating multipactor by means of magnetic surface roughness field test on the LHC cavity main," *Proceedings of PAC*, pp. 830-832.
- [7] J.S. Park, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, and J.-S. Park, "Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices," *Thin Solid Films*, vol. In press, Jul. 2011.
- [8] K. Dobson, "Thin semiconductor films for radiative cooling applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 80, Nov. 2003, pp. 283-296.
- [9] T. Sergeyeva, N.V. Lavrik, E. Rachkov, Z.I. Kazantseva, and V. Elenskaya, "An approach to conductometric immunosensor based on phthalocyanine thin film," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 13, Mar. 1998, pp. 359-69.
- [10] K. Molina-Luna, M.M. Buitrago, B. Hertler, M. Schubring, F. Haiss, W. Nisch, J.B. Schulz, and A.R. Luft, "Cortical stimulation mapping using epidurally implanted thin-film microelectrode arrays," *Journal of neuroscience methods*, vol. 161, Mar. 2007, pp. 118-25.
- [11] X. Ying and X. Xu, "CVD diamond thin film for IR optics and X-ray optics," *Thin Solid Films*, vol. 368, 2000, pp. 297-299.
- [12] J.M.L. Martin and P.R. Taylor, "Ab Initio Study of the Isoelectronic Molecules BCN, BNC, and CJ Including Anharmonicity," vol. 98, 1994, pp. 6105-6109.
- [13] A. Weber and U. Bringmann, "Growth of cubic boron nitride and boron-carbon-nitrogen coatings using N-trimethylborazine in an electron cyclotron resonance plasma process," *Diamond and Related Materials*, vol. 2, 2000, pp. 201-206.

- [14] M.A. Mannan, H. Noguchi, T. Kida, M. Nagano, N. Hirao, and Y. Baba, "Chemical bonding states and local structures of the oriented hexagonal BCN films synthesized by microwave plasma CVD," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 11, Jun. 2008, pp. 100-105.
- [15] S.K. Klitgaard, K. Egeblad, M. Brorson, K. Herbst, and C.H. Christensen, "Turbostratic Boron Nitride Coated on High-Surface Area Metal Oxide Templates," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2007, Nov. 2007, pp. 4873-4876.
- [16] T. Kar, J. Pattanayak, and S. Scheiner, "Rules for BN-Substitution in BCN-Fullerenes. Separation of BN and C Domains," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, Oct. 2003, pp. 8630-8637.
- [17] Y. Khin, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures Lecture notes in nanoscale science and technology*, London: Springer, 2009.
- [18] R. Gago, I. Jiménez, I. García, and J. Albella, "Growth and characterisation of boron-carbon-nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation," *Vacuum*, vol. 64, Jan. 2002, pp. 199-204.
- [19] M. Krause, L. Bedel, A. Taupeau, U. Kreissig, F. Munnik, G. Abrasonis, A. Kolitsch, G. Radnoczi, Z. Czigány, and A. Vanhulsel, "Structural and mechanical characterization of BCxNy thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 518, Nov. 2009, pp. 77-83.
- [20] A. Voevodin, "Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation," *Thin Solid Films*, vol. 370, Jul. 2000, pp. 223-231.
- [21] O. Tevet, O. Goldbart, S.R. Cohen, R. Rosentsveig, H.D. Wagner, and R. Tenne, "Nanocompression of individual multilayered polyhedral nanoparticles," *Nanotechnology*, 2010, pp. 365705 1-6.
- [22] M.U. Guruz, V.P. Dravid, and Y.W. Chung, "Synthesis and characterization of single and multilayer boron nitride and boron carbide thin films grown by magnetron sputtering of boron carbide," *Thin Solid Films*, vol. 414, 2002, pp. 129-135.
- [23] G. Bejarano, J. Caicedo, E. Baca, P. Prieto, a Balogh, and S. Enders, "Deposition of BC/BCN/c-BN multilayered thin films by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 494, Jan. 2006, pp. 53-57.

- [24] S. Miyake, "Tribology of carbon nitride and boron nitride nanoperiod multilayer films and its application to nanoscale processing," *Thin Solid Films*, vol. 493, Dec. 2005, pp. 160-169.
- [25] S. Miyake, T. Hashizume, W. Kurosaka, M. Sakurai, and M. Wang, "Deposition and tribology of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer solid lubricating films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Dec. 2007, pp. 1023-1028.
- [26] I. Caretti, R. Torres, R. Gago, A.R. Landa-Cánovas, and I. Jiménez, "Effect of Carbon Incorporation on the Microstructure of BC_xN (x=0.25, 1, and 4) Ternary Solid Solutions Studied by Transmission Electron Microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 22, Mar. 2010, pp. 1949-1951.
- [27] I. Caretti, "BCN films with controlled composition obtained by the interaction between molecular beams of B and C with nitrogen ion beams.," *Diamond and Related Materials*, vol. 12, Jul. 2003, pp. 1079-1083.
- [28] I. Caretti, "Síntesis y caracterización de recubrimientos BC_xN_y para aplicaciones tribológicas. Tesis Doctoral," Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [29] R. Gago, "X-Ray absorption studies of cubic boron-carbon-nitrogen films grown by ion beam assisted evaporation," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, Jul. 2001, pp. 1165-1169.
- [30] R. Gago, I. Jiménez, U. Kreissig, and J.M. Albella, "X-Ray absorption study of the bonding structure of BCN compounds enriched in carbon by CH₄ ion assistance," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, Jun. 2002, pp. 1295-1299.
- [31] P. Barborini, E. Piseri, P. Milani, "A pulsed microplasma source of high intensity supersonic carbon cluster beams," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 105, 1999, p. L105-L109.
- [32] E. Barborini, "Synthesis of carbon films with controlled nanostructure by separation of neutral clusters in supersonic beams," *Chemical Physics Letters*, vol. 300, Feb. 1999, pp. 633-638.
- [33] D.B. Mohan and a Cavaleiro, "Experimental development and deposition of nanocomposite films by a hybrid dc magnetron sputtering and cluster gun technique," *Vacuum*, vol. 83, Jun. 2009, pp. 1257-1261.

-
- [34] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, a Verdyan, a Moshkovich, Y. Feldman, and R. Tenne, "Behavior of fullerene-like WS nanoparticles under severe contact conditions," *Wear*, vol. 259, Jul. 2005, pp. 703-707.

2. Técnicas Experimentales

En este capítulo se van a describir brevemente las técnicas empleadas para la preparación de los compuestos BCN, así como para su caracterización estructural y mecánica.

2.1. Técnicas de preparación

2.1.1. Deposición de lámina delgada por IBAD-PVD

Para la preparación de compuestos BCN en lámina delgada, ya sea en forma monolítica (una única fase homogénea en composición) como en multicapas, se ha empleado un sistema de deposición física en fase de vapor asistida por haces de iones (IBAD-PVD, de las siglas en inglés *Ion Beam Assisted Deposition-Physical Vapor Deposition*) [1]. En la **figura 2.1** se puede ver una imagen del interior de la cámara de vacío indicando sus componentes principales. En los diagramas laterales se muestra la disposición de los componentes para las configuraciones de codepósito y de depósito alternado.

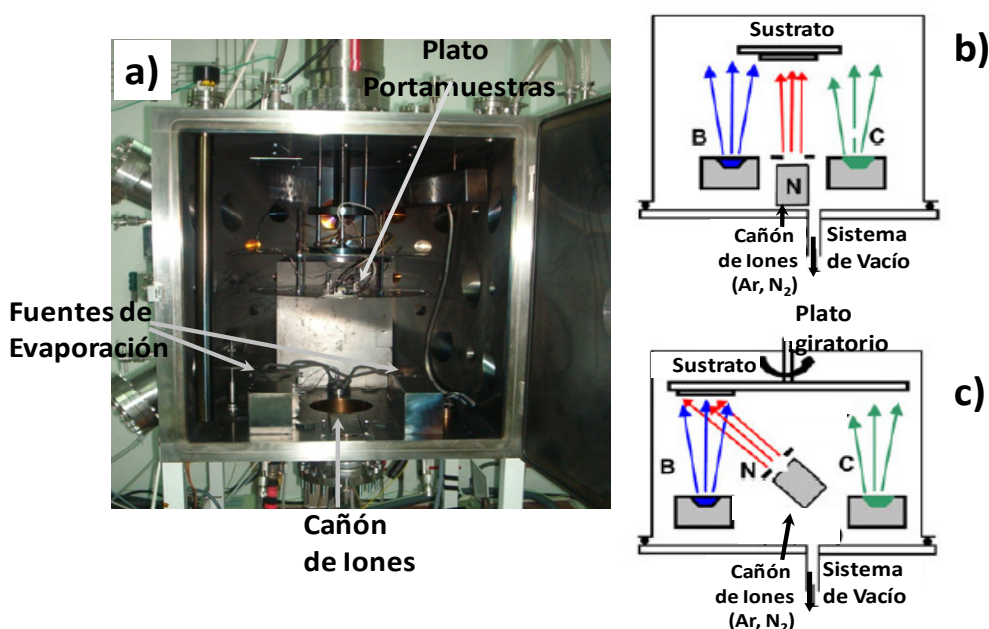


Figura 2.1. a) Imagen del equipo IBAD y sus componentes principales. A la derecha se muestran dos diagramas con la disposición de los componentes para las configuraciones de **b)** codepósito y **c)** depósito alternado.

La técnica IBAD-PVD se basa en la evaporación de los elementos a depositar en vacío (típicamente entre 10^{-6} y 10^{-4} mbar) y el posterior depósito del vapor generado sobre un sustrato. Simultáneamente a la evaporación, se produce el bombardeo con iones procedente de una fuente direccional, acelerados hasta unas energías de 100-1000 eV. En este bombardeo pueden emplearse tanto iones inertes (He^+ , Ar^+ ...), como iones reactivos (N_2^+ , O_2^+ ...). Los iones interaccionan con el vapor transmitiendo momento cinético a los átomos, lo que se traduce en una mayor movilidad de los mismos, en una densificación del material depositado y una amorfización del mismo. En el caso de los iones reactivos, los átomos procedentes del cañón de iones reaccionan con los átomos evaporados incorporándose conjuntamente en el depósito para formar nitruros u óxidos.

El equipo de deposición consta de una campana de vacío de acero inoxidable conectada a un sistema de bombeo. Dicho sistema está formado por una bomba rotatoria *Pfeiffer DUO 20*, que trabaja a un ritmo de bombeo de $20 \text{ m}^3/\text{h}$ para gas inerte a 10^3 mbar , operando a 50 Hz, hasta alcanzar una presión de 10^{-3} mbar . A esta presión entra en operación la bomba turbomolecular *Pfeiffer TPU 201 P*, que trabaja a un ritmo de 1250 l/s operando a 630 Hz. La presión final que alcanza el sistema sin hornear es de 10^{-7} mbar . La presión dentro del equipo se controla mediante un medidor de presión *Pfeiffer* de rango completo, consistente en dos medidores combinados (Pirani + Cátodo Frío) que dan una medida continua desde presión atmosférica hasta 10^{-9} mbar .

La evaporación de los materiales dentro del sistema se realiza mediante dos evaporadores por haz de electrones de la marca *AP&T*, modelos EVM-5 y EV1-8 situados a 150 mm del eje central de la campana y a 280 mm del plato portamuestras. Estudios anteriores en equipos similares sacaron a la luz la necesidad de distanciar convenientemente las fuentes de evaporación para evitar el acoplamiento entre los campos magnéticos de las fuentes. No se observó este efecto en nuestro sistema. En la posición central de la campana y a 350 mm por debajo del plato portamuestras se sitúa un cañón de iones tipo Kauffman de la marca *Commonwealth Scientific Corporation* de 3 cm de diámetro, para llevar a cabo la asistencia durante el depósito. El cañón está montado de tal modo que puede bombardear tanto en la posición central del plato portamuestras, en caso de crecimiento de fases monolíticas, como en la vertical de cada uno de los evaporadores para crecer multicapas. Además, el plato portamuestras dispone de un sistema giratorio, necesario para el crecimiento de dichas multicapas. Esta metodología se explicará en detalle más adelante (sección 2.1.1.3).

2.1.1.1. Evaporación por haz de electrones.

Para poner en fase de vapor los elementos que van a formar parte del recubrimiento se utilizaron, como se ha comentado con anterioridad, dos

evaporadores por haz de electrones. La principal ventaja de este sistema de evaporación frente a otros como el calentamiento resistivo o la pulverización catódica, es la posibilidad de evaporar materiales de alto punto de fusión por un lado, y la minimización de la contaminación de los depósitos con gases de “sputtering” por otro [2]. Estos evaporadores se basan en el bombardeo de los materiales con un haz de electrones generado por un filamento de wolframio colocado a un potencial, en nuestro caso de -7000 V respecto de tierra, y acelerados por una placa aceleradora a 0 V. El haz es redirigido por un sistema de imanes permanentes y bobinas hasta el crisol, donde se produce el calentamiento de la muestra por el impacto de los electrones y por la resistencia que dicha muestra pueda generar al paso de estos hacia tierra. Puesto que el ritmo de evaporación de un material dependerá directamente de la densidad de potencia por unidad de área (**D**), siendo **D**;

$$D = \frac{V \cdot I_e}{A} \quad (2.1)$$

donde **V** es la diferencia de potencial a la que se acelera el haz de electrones, **I_e** la corriente de dicho haz (corriente de evaporación) y **A** al área bombardeada por los electrones, fijando **V** y **A** se puede realizar una correlación entre la corriente emitida por el filamento, magnitud fácilmente controlable, y el ritmo de evaporación. Esta correlación será la base de los calibrados de evaporación para cada uno de los elementos utilizados.

Para la calibración de los procesos de evaporación de los distintos materiales, se siguió el siguiente procedimiento, que es el mismo que se utilizó en las sucesivas evaporaciones de las muestras reales:

1.- Aumento de la corriente emitida por el evaporador (**I_e**) hasta el umbral de evaporación (corriente máxima a la que el material no evapora). Este aumento debe de ser pausado (unos 20 mA/min) para evitar proyecciones de material así como daños en la electrónica de control. Esta corriente umbral es desconocida antes de realizar el calibrado, por lo que inicialmente se deben buscar empíricamente unas condiciones de calentamiento donde dicha

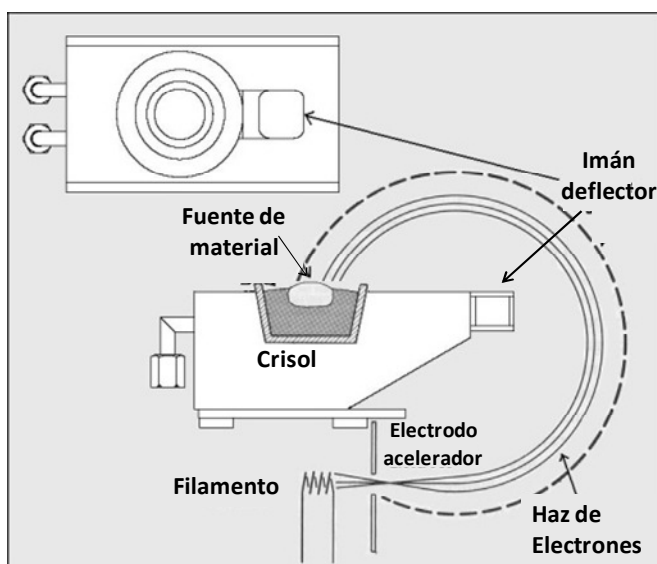


Figura 2.2. Esquema de un evaporador por haz de electrones.

evaporación no se produzca en compromiso con un aumento significativo de la temperatura.

2.- Desorción de los gases presentes en el blanco. Para ello se mantiene el blanco en el umbral de evaporación durante al menos una hora. Este paso es tanto más importante cuanto más poroso sea el material. Además es crítico a la hora de minimizar el codepósito de oxígeno procedente del agua adsorbida u óxidos superficiales.

3.-En materiales que funden antes de evaporar (B, Ti...), además debe realizarse la correcta preparación de la superficie del crisol, es decir, partiendo de piedras de boro o piezas de titanio, se deben realizar sucesivos procesos de fundido/solidificado, procurando dejar una superficie lo mas plana posible. Esto es crucial a la hora de obtener reproducibilidad en la evaporación.

4.- Aumento de la corriente del evaporador hasta el valor al que se quiere realizar la evaporación para que el sistema termalice en las condiciones de trabajo. Como situación de compromiso entre un tiempo de estabilización de la evaporación, a fin de obtener una evaporación lo más homogénea

posible a lo largo del tiempo, y una conservación del material presente en el crisol, ya que en ciertos casos como el carbono o el cromo puede ser un factor verdaderamente limitante, se consideraron 2 minutos como tiempo óptimo para este paso. Durante este proceso, el evaporador debe de estar cubierto por una pantalla que evite que se deposite material sobre el sustrato mientras se estabiliza el flujo de evaporación.

5.- Exposición controlada del sustrato al vapor procedente de la fuente (depósito).

- Velocidad de evaporación en función de la intensidad de emisión (I_e)

Uno de los factores más importantes a la hora de preparar láminas delgadas es controlar su composición. Para ello ha de tenerse un control lo más preciso posible de los ritmos de evaporación/depósito. Como se ha comentado con anterioridad, se puede relacionar fácilmente dicho ritmo de evaporación/depósito (r) con la densidad superficial de potencia que llega al material a través de la corriente de evaporación,

$$r = f(D); \quad D = V \cdot I_e / A; \quad r = f(I_e) \quad (2.2)$$

Por otro lado, el ritmo de depósito de un elemento en unas condiciones dadas (r), se puede obtener a partir del espesor de dicho material (e) depositado a esas condiciones en un tiempo t , como;

$$r \text{ (nm/min)} = e/t$$

y para obtener este ritmo en términos de átomos por unidad de superficie;

$$e = N_A \cdot P_A / \rho \cdot A \quad (2.3)$$

donde N_A es el número de Avogadro, P_A el peso atómico del elemento y ρ la densidad del material depositado. Sustituyendo e en el ritmo de depósito y adjudicando $A = 1 \text{ cm}^2$, se obtiene r (átomos/min·cm²). En este caso, se está aproximando la densidad suponiendo que el depósito del material es

compacto y en la misma estructura que en el dato de p , tanto en el calibrado, como en compuestos binarios o ternarios.

Para realizar dichas curvas, se realizó el depósito de materiales puros sobre un sustrato de silicio a diferentes corrientes de evaporación. El espesor del depósito se obtuvo midiendo el escalón producido por una máscara en el sustrato durante el depósito utilizando un perfilómetro.

En la **figura 2.3**, se muestran las curvas de calibración para los distintos materiales utilizados como blanco. Los valores representados fueron tomados en la vertical de cada evaporador a 280 mm de la fuente de evaporación. Igualmente, se calibraron los ritmos de depósito de boro y carbono en la posición central de la campana, para el crecimiento de compuestos binarios y ternarios.

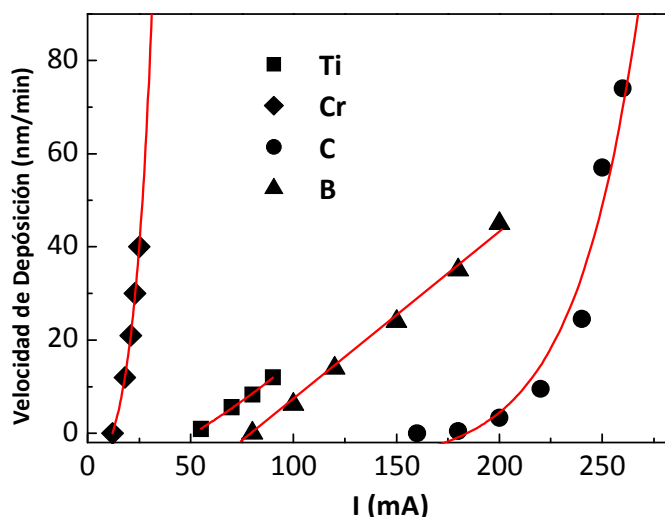


Figura 2.3. Calibrados de evaporación de los distintos materiales.

-Velocidad de evaporación en función de la distancia a la fuente.

Puesto que otras regiones de la campana van a ser utilizadas a la hora de preparar muestras, se pretende tener un conocimiento preciso del ritmo al cual los materiales se depositan en función de desviaciones respecto de la

vertical del evaporador así como de la distancia de la fuente. Se realizaron medidas del ritmo de depósito cambiando dichas variables.

En la **figura 2.4** se muestra la variación del ritmo de depósito para la evaporación de carbono en la vertical del evaporador y a 35 grados respecto de la vertical. Se depositaron todas las muestras a 250 mA de corriente de evaporación. Ambas curvas pueden ser ajustadas en función de la distancia a una caída tipo $1/d^2$ como consecuencia del incremento del área del frente de vapor al aumentar la distancia de la fuente.

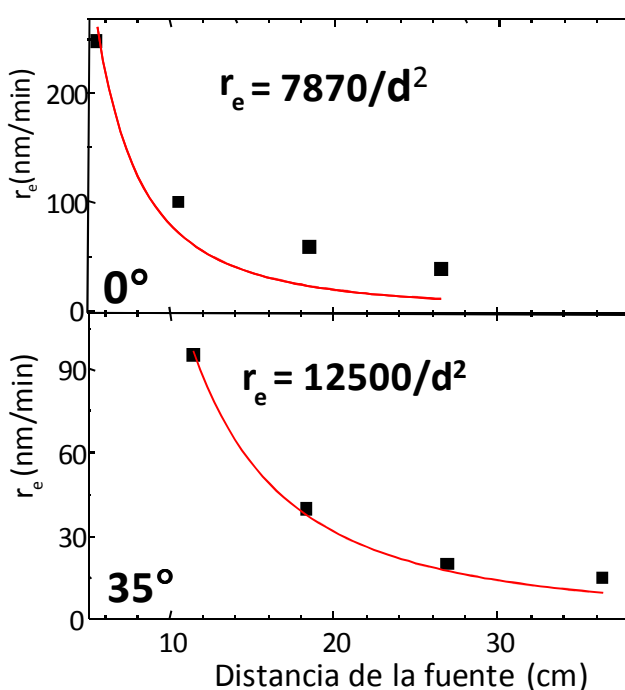


Figura 2.4. Dependencia del ritmo de depósito con la distancia de la fuente a la muestra en la dirección vertical a la fuente de evaporación y a 35° .

-Velocidad de evaporación en función del ángulo. Ley del $\cos^n \theta$.

El ritmo de depósito de un material sobre el sustrato no solo depende de la distancia a la fuente de evaporación sino que también está influenciado por el ángulo respecto de la vertical de esta fuente en el que está colocada la

muestra (Θ). Para tener este efecto en cuenta se han montado varias muestras sobre el plato portamuestras a distintas distancias de la vertical del evaporador. Se ha realizado la deposición con carbono para una corriente de evaporación de 250 mA y un tiempo total de 5 minutos. Expresando la velocidad de depósito en función de la distancia vertical del plato (y) y del ángulo que forma la muestra con respecto de la vertical del plato obtenemos la siguiente expresión;

$$V_{\text{depósito}}(y, \Theta) = \frac{\phi}{y^2} \cdot \cos^n \Theta \quad (2.4)$$

donde ϕ es el ritmo de evaporación en el crisol.

Representando la velocidad de depósito frente a Θ se pueden ajustar los datos a una función $\cos^n \Theta$, con un valor de $n = 4.5$ como se muestra en la **figura 2.5**. Este exponente 4.5 engloba un término $\cos \Theta$ debido a la desviación de la posición de los sustratos respecto de la perpendicular a la dirección de

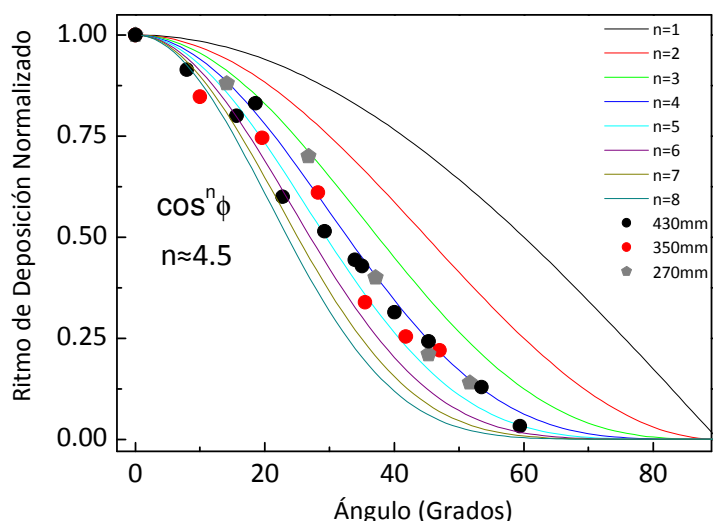


Figura 2.5. Dependencia angular del ritmo de depósito normalizado. En la leyenda se indica la distancia vertical a la que se ha tomado cada punto. Las líneas representan el ajuste a una función $\cos^n \Theta$ para varios valores de n .

evaporación. Además se engloba un término $\cos^2\Theta$ que corrige la distancia real muestra-evaporador comparado con la distancia vertical plato evaporador. Como consecuencia, la dependencia angular de la distribución del flujo de átomos evaporados es un término $\cos^{1.5}\Theta$.

-Variación de la velocidad de depósito/evaporación frente al tiempo.

Se ha observado una disminución de la velocidad de evaporación con el tiempo. Esta disminución se produce por la disminución de la densidad de potencia sobre el material a evaporar debido al aumento del área irradiada por los evaporadores conforme se forma un cráter en el crisol que contiene el material a evaporar. Este efecto queda patente en la imagen de la figura **figura 2.6.a)**, donde se muestra una imagen TEM de media resolución de una multicapa C/B con periodo nominal 10 nm. De izquierda a derecha puede distinguirse el sustrato de Si, la estructura de multicapas en el centro y la resina empleada en la preparación a la derecha. El espesor total de la capa según la imagen TEM es de 100 nm, valor coincidente con el obtenido por perfilometría. Dentro de la estructura de multicapas, pueden distinguirse las

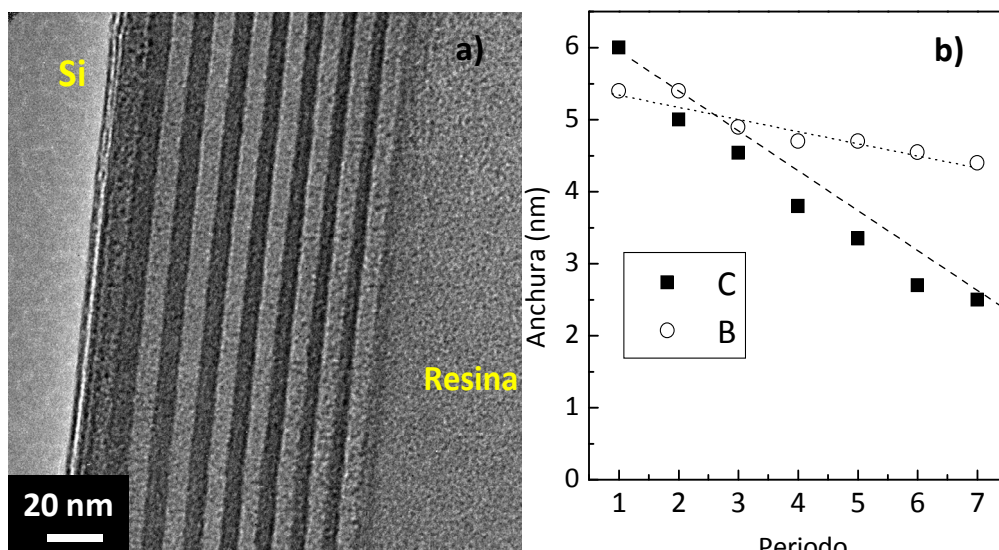


Figura 2.6.a). Imagen de media resolución la multicapa B/C-4 y **b)**, variación del espesor de las subcapas con el número de periodo.

capas de carbono, más oscuras, y las de boro, más claras, con intercaras aparentemente abruptas. Como puede verse, el espesor de las capas disminuye a medida que nos movemos del sustrato a la superficie, como efecto del aumento del área efectiva de evaporación al formarse un cráter sobre las dos fuentes de vapor[3]. En la **figura 2.6.b)** se muestran los espesores individuales de las capas. El espesor sigue un decaimiento lineal con el número de periodo (y en consecuencia con el tiempo), mucho más acusado en el caso del carbono que en el del boro. Esto es debido a que el boro es un material que funde en las condiciones de trabajo, con lo que la fase líquida tiende a rellenar el cráter producido por la evaporación del material compensando en parte este efecto. El decaimiento de la velocidad de depósito durante el tiempo del ensayo es de un 20%. El carbono, por contra, sublima, con lo que el cráter no se rellena. En este caso, para el mismo tiempo, la velocidad de depósito del carbono decae un 50%. Este efecto de falta de uniformidad en los espesores de las subcapas puede ser compensado mediante un aumento en la corriente de los evaporadores conforme aumenta el tiempo de depósito [3].

Para la elaboración de las láminas delgadas presentadas en este trabajo se emplearon los siguientes materiales de partida:

-Boro: *Alfa Aesar* en terrones de 1-2 cm de diámetro. 99.99% de pureza.

-Carbono: *Alfa Aesar* en barras cilíndricas de ½ pulgada de diámetro y 50 cm de largo. De estas barras se usaron fragmentos de 12 mm de largo. 99.999% de pureza

-Titanio: *Alfa Aesar* en perdigones cilíndricos de 6 mm de diámetro y 6 mm de longitud. 99.98% de pureza.

-Cromo: *Alfa Aesar* en láminas de entre 1 y 2 cm de dimensión lateral y 3 mm de espesor. 99.995% de pureza.

2.1.1.2. Asistencia mediante haz de iones.

Nuestro principal objetivo de la asistencia del depósito con iones es la incorporación de nitrógeno en el material crecido para formar nitruros o carbonitruros de boro. Además de la incorporación de este elemento, se producen una serie de efectos como consecuencia de las interacciones entre los iones y los átomos evaporados. Estos átomos evaporados alcanzan el sustrato con una energía de ~ 0.1 eV. Al bombardear estos átomos con iones acelerados, se produce una transferencia de momento cinético y energía [4] que puede producir una serie de efectos físico-químicos en el proceso de depósito en función de la energía de los iones, tales como la densificación de la lámina crecida, la ruptura del crecimiento columnar o la formación de fases cristalográficas metaestables [5] entre otros.

En esta tesis se empleó un cañón tipo Kauffman de 3 cm de diámetro, de la marca Commonwealth Scientific Corporation. El cañón es alimentado con un flujo de gas de 5 cm^3 estándar por minuto (sccm). En la **figura 2.7** se muestra un esquema con los principales componentes de un cañón de iones tipo Kauffman. Desde el filamento incandescente se emite termoiónicamente una corriente de electrones hacia una carcasa metálica situada a un potencial de 50 V y que actúa como ánodo. Esta corriente de electrones, llamada

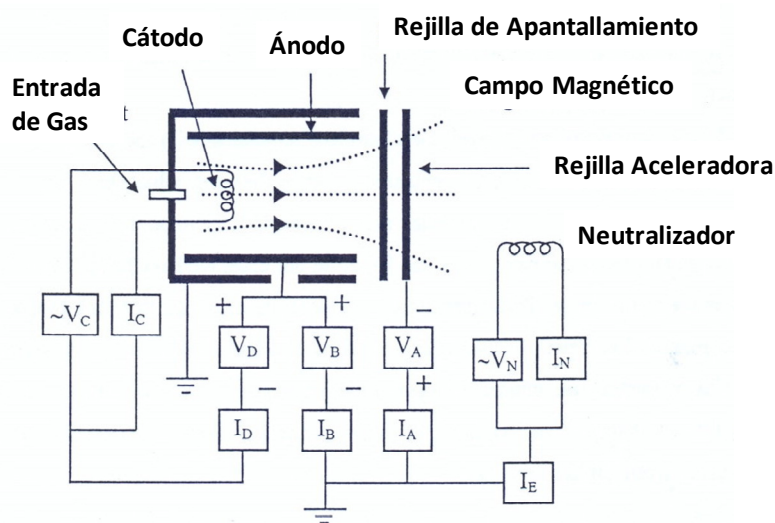


Figura 2.7. Esquema de un cañón de iones tipo Kauffman.

también corriente de descarga (I_D) interacciona con el gas presente en la cámara del cañón, ionizándolo y generando un plasma. Además, la cámara del cañón está equipada con una serie de imanes permanentes que hacen que el recorrido de los iones y electrones dentro del cañón sea mayor y aumentan por tanto la eficiencia de ionización. Para extraer el plasma del cañón, existe una rejilla de molibdeno a potencial V_B (potencial del haz), que acelera los iones hasta la energía requerida en cada caso.

El significado de las notaciones indicadas en el diagrama de la figura 2.7 son:

- V_C , I_C : Voltaje y corriente del cátodo.

- V_D , I_D : Voltaje y corriente de descarga.

- V_B , I_B : Voltaje y corriente del haz.

- V_N , I_N : Voltaje y corriente de neutralización.

De la misma manera que se caracterizaron exhaustivamente los flujos de evaporación de los materiales sólidos, se hace imprescindible la caracterización del haz emitido por el cañón de iones para cada uno de los gases empleados en él por dos motivos. El primero, determinar la relación iones/átomos que llegan al sustrato, parámetro de gran importancia en la asistencia iónica ya que la estructura final de la capa depende de este valor. El segundo es que, ya que algunos elementos finales del depósito (en nuestro caso, el nitrógeno) son incorporados desde el cañón, se hace necesario conocer el flujo de átomos de dicho elemento sobre el sustrato. En este caso, el flujo de iones sobre la muestra, o densidad de corriente en muestra (J_s) se medirá como la corriente drenada desde tierra para compensar la carga iónica que llega a una copa de Faraday normalizada al área de medida de la copa. Esta medida se relacionará con la corriente de descarga (I_D) entre el ánodo y el cátodo del cañón ya que este parámetro es fácilmente controlable.

-Curvas de calibración J_s frente a I_d . Comparación a varias energías del haz (dispersión) y distancias (neutralización) respecto del cañón.

Como se ha comentado con anterioridad, se realizaron calibrados de la densidad de corriente en muestra (J_s) frente a la corriente de descarga entre ánodo y cátodo (I_d) a las distintas energías a las que puede operar el haz, con el fin de controlar el flujo de iones que llega al sustrato. En la **figura 2.8.a)** se muestran los calibrados para un haz de argón. La densidad de corriente en muestra aumenta al aumentar con del haz, como se ve al comparar las distintas curvas. Al observar la dependencia de la densidad corriente en muestra J_s con la corriente de descarga I_d , en las curvas entre 400–800 eV (incluidas) se puede observar como la J_s crece hasta alcanzar un máximo y luego decrece. Las curvas de menor energía se encuentran en un régimen de decaimiento durante todo el rango útil de trabajo mientras que las de más alta energía no alcanzan un máximo dentro de dicho rango. El aumento de J_s se debe a una mayor densidad del plasma dentro del cañón provocada por el aumento de I_d . La disminución de J_s está provocada por la apertura del haz debido a las repulsiones electrostáticas entre los iones [4]. Cuando estos

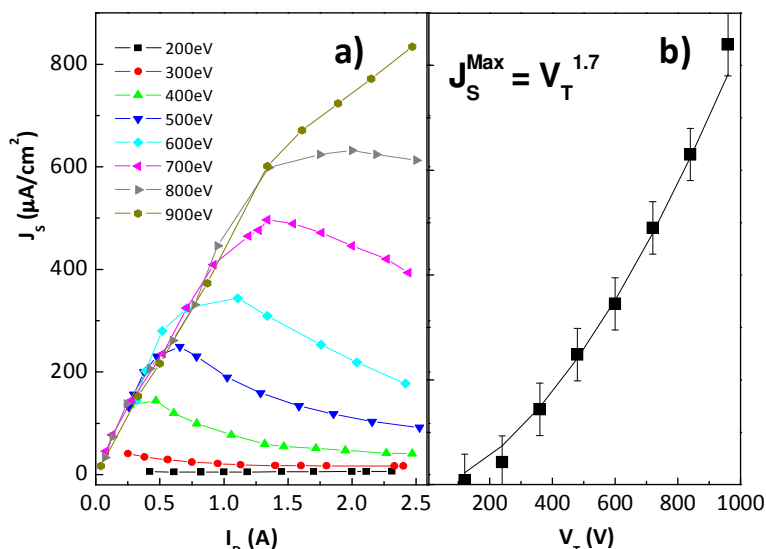


Figura 2.8,a). Calibrado J_s vs I_d para la asistencia con haz de Ar, **y b)** Ajuste de las corrientes máximas del cañón frente al voltaje total ($V_B + V_A$) de acuerdo con la ley de Child.

factores se compensan entre sí, la curva alcanza un máximo en J_s . Además, existe un efecto de neutralización del haz debido al gas residual de la campana.

En la **figura 2.8.b)** se representan las corrientes de saturación en función del V_T , donde V_T es el voltaje total aplicado a los electrones ($V_B + V_A$). La línea continua representa el ajuste exponencial de dichos valores de acuerdo con la “Ley de Child”[6] de donde se ha obtenido un exponente de 1.7, próximo al valor teórico de 1.5.

Además de la apertura del haz, existe un efecto de neutralización de los iones por interacciones con el gas residual del sistema de vacío que también contribuye, junto con el efecto de apertura del haz, a la disminución de J_s [7]. Para evaluar los efectos de apertura y neutralización del haz, se obtuvieron curvas J_s frente a I_D a varias distancias de la fuente de iones y a varias energías. En la **figura 2.9** se muestran las curvas de calibración de J_s a distintas distancias para una energía del haz de 500 eV. Puesto que ambos efectos son simultáneos, primero se consideró que a bajas I_D (bajas J_s) el haz no es lo suficientemente denso como para que se produzca una disminución de J_s

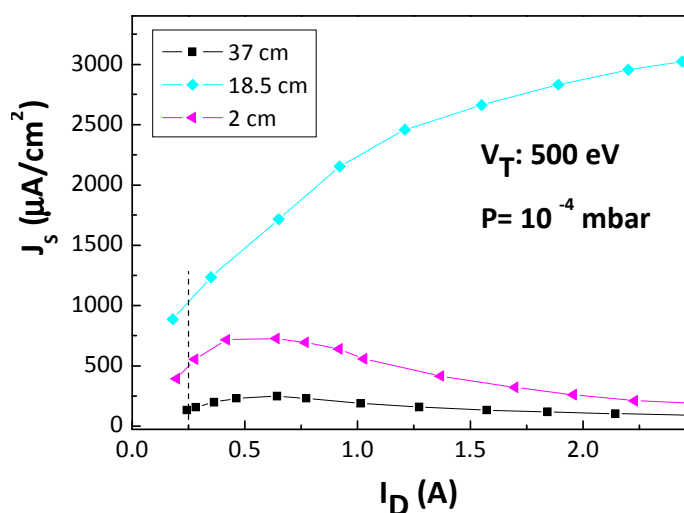


Figura 2.9. Curvas J_s frente a I_D medidas a distintas distancias para un haz de 500 V.

significativa debido a la apertura del haz causada por las repulsiones electrostáticas. Así, se considera que en la parte inicial de la curva, las diferencias de corriente son únicamente debidas a la neutralización y dichas corrientes pueden ajustarse a un decaimiento exponencial del tipo:

$$J_s = A \cdot e^{-d/\lambda} \quad (2.5)$$

donde **A** es un factor preexponencial relacionado con la cantidad de iones que salen de la fuente, **d** es la distancia fuente–muestra y **λ** es la constante de atenuación del haz (recorrido libre medio de los iones en el vacío medio). Por tanto, ajustando los valores de corriente en muestra en función de la distancia a una caída exponencial (**figura 2.10.a**) para una I_D baja (0.25 A), se obtiene el recorrido libre medio de los iones para cada energía para una presión de trabajo de 10^{-4} mbar (**figura 2.10.b**). Hay que tener en cuenta el error en el cálculo de **λ** para energías de 300 y 400 eV, ya que es necesaria la parte creciente de la curva para obtener los puntos de ajuste, y esa región creciente no aparece para haces de baja energía (**figura 2.8.a**).

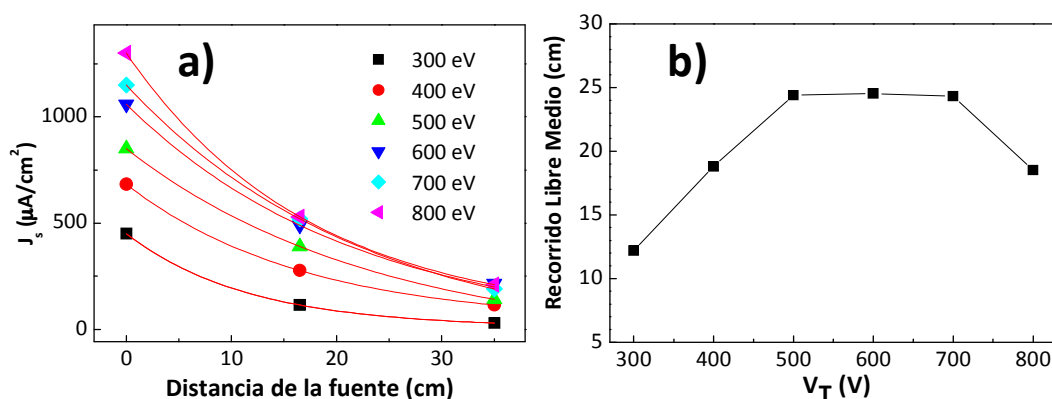


Figura 2.10.a) Ajuste de la J_s frente a la distancia para $I_D=0.25$ y **b)** Recorrido libre medio calculado en función de la energía del haz.

A partir de los valores de recorrido libre medio calculados a bajas corrientes de descarga, se corrigieron todas las curvas a fin de eliminar los efectos de la distancia en la variación de la corriente de muestra. A partir de

las curvas corregidas, se considera que las diferencias en J_s se deben únicamente a la apertura del haz. Por tanto, es posible calcular la apertura del haz geométricamente.

Como se puede ver en la **figura 2.11**, a altas energías (700 – 800 eV) el haz es convergente, mientras que para el resto es divergente. A altas corrientes de descarga, el haz tiende a converger menos, o divergir más en el caso de haces de baja energía, debido a que el haz es más denso y las repulsiones son mayores.

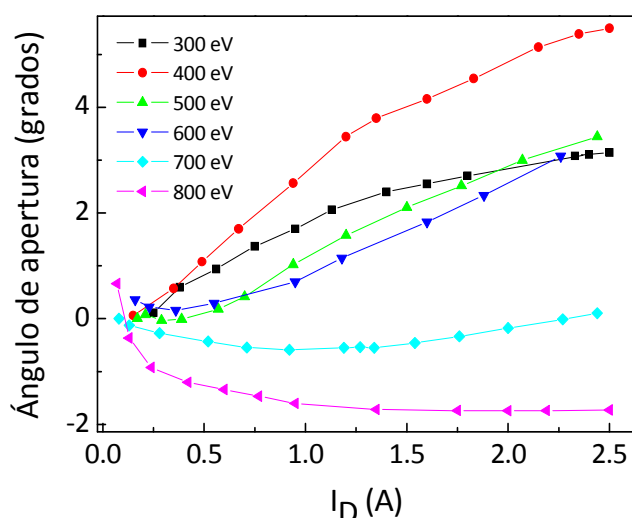


Figura 2.11. Variación del ángulo de apertura del haz con I_D para distintas energías. Calculado a 35 cm del cañón.

Igualmente, se realizaron calibrados J_s frente a I_d para un haz de nitrógeno los cuales se muestran en la **figura 2.12.a)**. En este caso, la corriente de saturación del cañón a 800 V ha sido extrapolada, ya que dentro del rango de I_D útil del cañón, J_s no satura. Para el caso del nitrógeno, las corrientes máximas también se ajustan a la ley de Child como se ve en la **figura 2.12.b)**. En este caso con un exponente de 1.21.

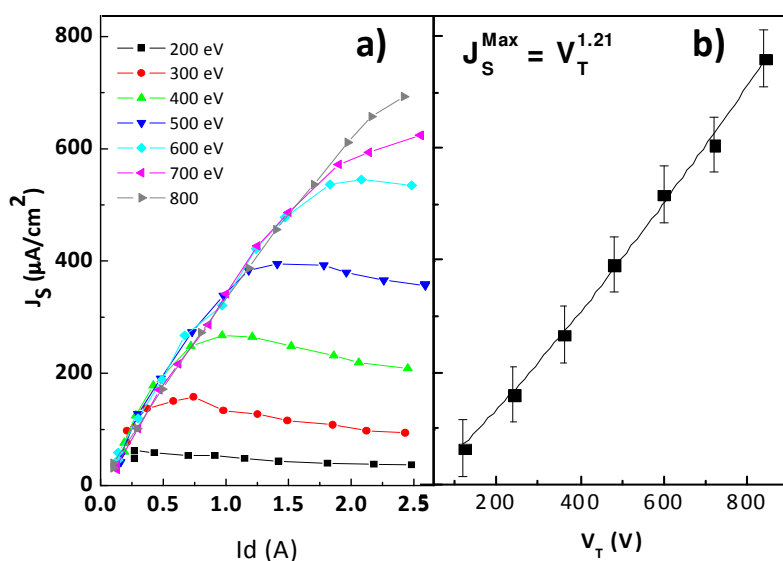


Figura 2.12.a). Calibrado J_s vs I_d para la asistencia con haz de N. y **b)** Ajuste de las corrientes máximas del cañon de acuerdo con la ley de Child.

2.1.1.3. Descripción del sistema rotatorio y de pantallas. Calibración y control del espaciado interlaminar.

Como se comentó con anterioridad, el sistema de depósito fue diseñado de tal manera que permita una configuración especial para la preparación de multicapas por evaporación alterna de materiales. Como se

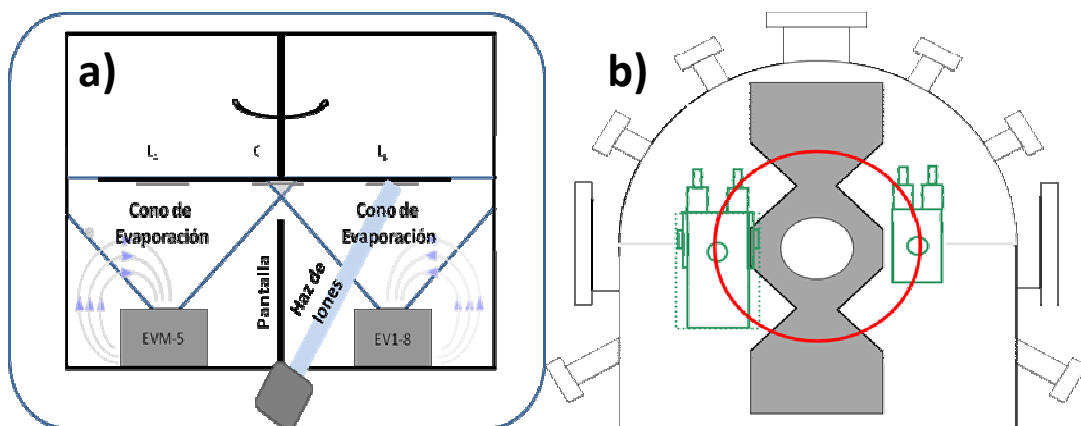


Figura 2.13.a). Vista “en alzado” del sistema de depósito y **b),** Vista “en planta” del sistema de depósito.

observa en la **figura 2.13.a)** (vista frontal del sistema), el primer requerimiento del sistema es la separación, en la medida de lo posible, de los conos de evaporación. Para ello, existe una pantalla vertical que impide que los flujos de átomos se mezclen. Además, como se ve en la **figura 2.13.b)** (vista en planta del sistema), existe una pantalla metálica situada horizontalmente y próxima a la posición del plato portamuestras que evita el co-depósito en la zona central, complementando la acción de la pantalla vertical. La forma de esta pantalla es tal que, puesto que las muestras son extensas, cada punto del sustrato recorra el mismo arco mientras está expuesto al cono de evaporación (120°).

Además, existe un agujero en la posición central que permite, a la vez que se depositan multicapas, el co-depósito de los materiales procedentes de los cañones con fines comparativos. Ha de tenerse en cuenta que los ritmos de depósito en la posición central son distintos que en las laterales. La trayectoria de los sustratos durante el proceso de depósito viene marcada por la circunferencia roja. Igualmente, el cañón de iones está preparado para bombardear en la vertical de cada uno de los dos evaporadores. El flujo iónico en las posiciones laterales fue obtenido realizando las correspondientes correcciones a los efectos de distancia y orientación en los calibrados I_D vs J_S de la posición central y comprobado experimentalmente.

Puesto que estamos usando un plato giratorio para el crecimiento de multicapa, hemos colocado 2 sustratos de Si en posiciones opuestas del plato. Una de ellas se mantuvo sin aporte externo de calor mientras que la otra se calentó a 400°C y se mantuvo a esa temperatura durante todo el proceso de depósito.

Los parámetros que definen nuestras multicapas son la relación atómica B/C y el espesor de las monocapas. Así, variando la corriente de emisión (I_e) de los evaporadores se puede variar la relación de espesores, mientras que variando la velocidad de giro (ω) del portamuestras (tiempo de exposición a cada una de las corrientes de evaporación) se controla el espesor

de las capas (**figura 2.14**). Tanto los calibrados de evaporación como las velocidades de giro son factores conocidos de nuestro sistema.

Como hemos dicho anteriormente, si pretendemos crecer una multicapa en particular, por ejemplo con una relación $C/B = 1/1$ y 5 nm de espesor cada una, primero tendremos que elegir condiciones de evaporación en las que el ritmo de evaporación sea igual en ambos casos y posteriormente una velocidad de giro que permita al sustrato estar enfrente al evaporador el tiempo necesario. Así, por ejemplo, se eligen corrientes de evaporación tales que ambos elementos se depositan a un ritmo 40 nm/min a 350 mm sobre la vertical del cañón.

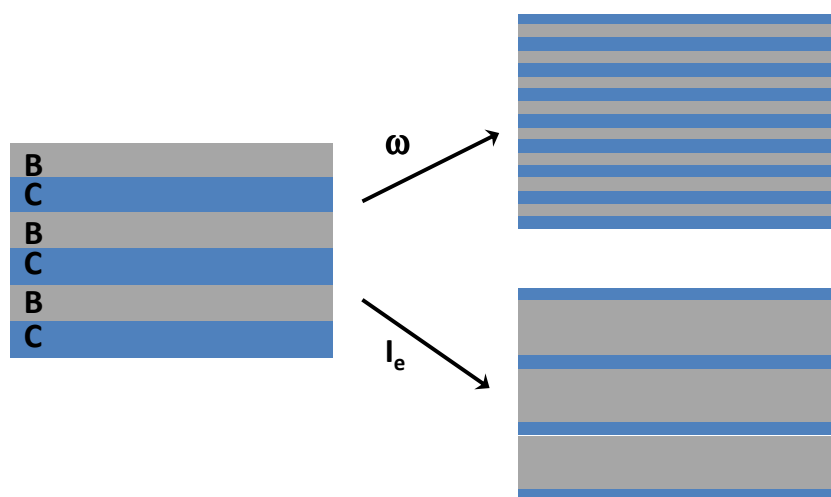


Figura 2.14. Influencia de la variación de parámetros en la estructura de la multicapa.

Sin embargo, como se ha dicho con anterioridad, el sustrato recorre un arco de 120° encima del cañón durante el cual la evaporación no es constante. La **figura 2.15** muestra como varía el ritmo de depósito en función del ángulo de giro (supuesta muestra centrada sobre el evaporador a 180°). Este cálculo se realizó atendiendo a factores únicamente geométricos, basados en las dependencias geométricas de la evaporación, descritas en el apartado 2.1.1.1. La zona sombreada representa los 120° en los que la muestra se enfrenta al

flujo de evaporación. Como se puede ver, el ritmo no es ni mucho menos constante.

Integrando a lo largo del arco de 120° en el que la muestra está expuesta al flujo atómico, se obtienen $2980^\circ\text{nm}/\text{min}$, que divididos entre los 5° nm que se pretenden crecer da una velocidad de giro de $\sim 600^\circ/\text{min}$. Siguiendo esta metodología, se plantearon las condiciones de depósito

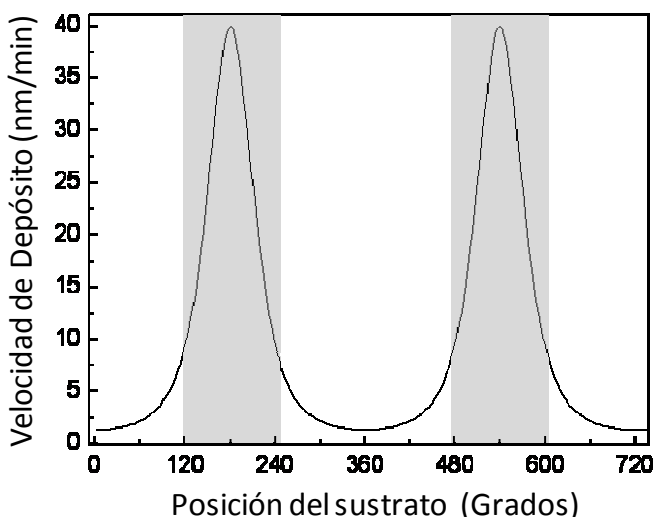


Figura 2.15. Ritmos de evaporación en función del ángulo de giro de la muestra. El área sombreada representa las regiones donde se produce depósito.

mostradas en la **tabla 2.1**, en busca de las correspondientes multicapas. El rango de investigación está limitado para capas muy finas por la velocidad máxima de giro y por el error en el ritmo de evaporación, que es máximo cerca del umbral de evaporación. Para capas muy gruesas, las limitaciones son la velocidad mínima de giro, que es poco reproducible, y el límite superior en el calibrado del ritmo de evaporación de boro.

En este trabajo se presentan también multicapas de C/BN. La metodología a la hora de preparar este tipo de capas sería idéntica. Únicamente habría que bombardear la posición de depósito de boro con

Muestra	I_B (mA)	I_C (mA)	ω (°/min)	C/B	e_B (nm)	e_C (nm)
B/C1	147	205	2500	1:1	0.62	0.62
B/C2	192	215	2400	1:1	1.25	1.25
B/C3	192	215	1200	1:1	2.5	2.5
B/C4	192	215	600	1:1	5	5
B/C5	192	215	300	1:1	10	10
B/C6	192	215	150	1:1	20	20
B/C7	192	205	600	2:1	5	2.5
B/C8	147	215	600	1:2	2.5	5

Tabla 2.1. Condiciones de depósito para multicapas B/C.

átomos de nitrógeno procedentes del cañón de iones a una energía de 500 eV. Para mantener la relación de espesores constante, debe reducirse a la mitad el flujo de B y ajustar el de N de tal manera que la proporción sea 1:1.

Una consideración a tener en cuenta en cuanto a la preparación de multicapas C/BN empleando el cañón de iones por el método descrito es el hecho de que el arco en el que la muestra se enfrenta al cono de evaporación es mayor que el arco en el cual se enfrenta al cañón de iones, en el crecimiento de la subcapa de BN. La curva mostrada en la **figura 2.16** representa la variación del ritmo de deposición en función de la posición del plato giratorio para un ciclo completo. Las unidades del eje de ordenadas requieren ser normalizadas a la velocidad de giro del plato para obtener el espesor de cada subcapa al integrar la curva. El área total sombreada (120-240°), representa el arco en el cual el sustrato se expone a la fuente de vapor y, por tanto, representa el espesor total de la subcapa de BN bruto. La banda central (150-210°) representa el arco en el cual el sustrato es bombardeado por el haz de iones de nitrógeno y por tanto el espesor de la subcapa de BN real, una vez se incluya en este dato la participación de los átomos de nitrógeno en el espesor. Las bandas laterales (120-150° y 210-240°) representan el arco en el cual se deposita boro sin bombardeo de nitrógeno y

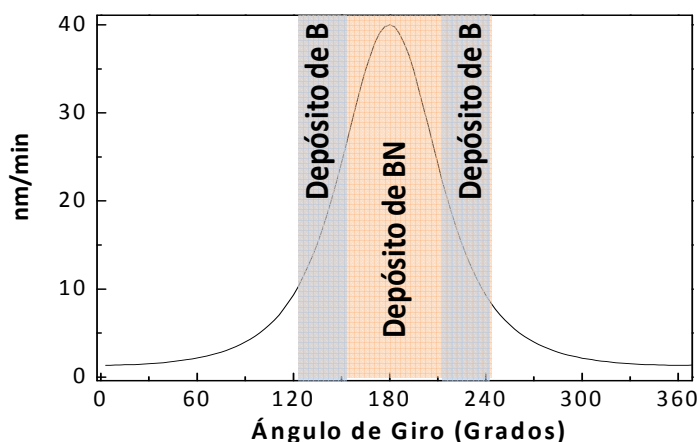


Figura 2.16. Variación del ritmo de depósito en función de la posición de la muestra en el plato giratorio. Las áreas sombreadas representan el arco en el cual se deposita BN y los arcos en los que se deposita B.

por tanto, indican el espesor de dos capas de boro elemental que se formarían a ambos lados de la capa de BN.

Por tanto, es posible calcular la estructura teórica de la subcapa de BN, entendiendo que se espera la formación de dos capas de boro elemental a cada uno de los lados de la subcapa principal de BN, como se muestra en la **figura 2.17**. El espesor de cada una de estas capas laterales de boro sería un

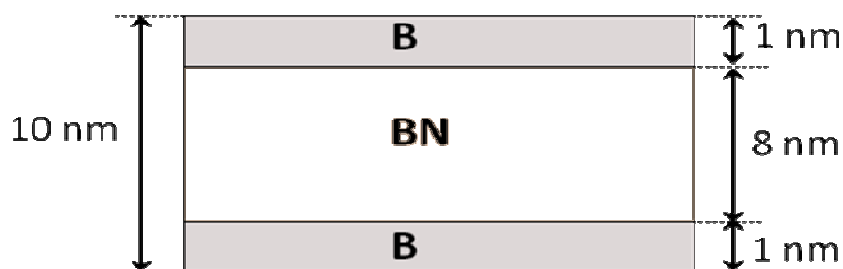


Figura 2.17. Diagrama de la estructura completa de una subcapa de BN de 10 nm de espesor. El 20% del total de la capa está formado por B puro repartido en dos bandas simétricas. La relación de espesores se conserva independientemente del espesor total de la subcapa.

10% del espesor total de la capa de BN. Además, esta relación se conserva cualquiera que sea el espesor total de la subcapa, siempre que ignoremos otros efectos como el mezclado de las capas en las intercaras.

2.1.2. Atrición mecánica en molino de bolas

La molienda mediante molino de bolas es un método sencillo y eficaz para preparar materiales particulados de tamaño nanométrico, ya sea por disminución de tamaño del mismo material en volumen como por reacción química entre precursores [8,9,10]. En este segundo sentido, se utilizó el molino de bolas para sintetizar nanopolvo de BCN a partir de sus precursores grafito y h-BN. El interés en la preparación de BCN en tamaño nanométrico reside en su potencial interés como abrasivo o como precursor de cerámicas sinterizadas.

La molienda o atrición mecánica en molino de bolas es una técnica de preparación y tratamiento de materiales basada en la interacción de un material sólido precursor y unas esferas en movimiento continuo dentro de un vial. Esta técnica está ampliamente extendida para el molido industrial de minerales, cerámicas, componentes coloidales para pinturas así como de productos químicos en general. De la gran variedad de molinos que existen, se utilizó un molino del tipo planetario (**figura 2.18**), modelo FRITSCH Pulverisette-7. Este tipo de molino se denomina planetario debido a que el vial describe dos movimientos rotatorios, uno respecto a un eje central y otro sobre si mismo y en dirección contraria. Esto da lugar a que las bolas realicen

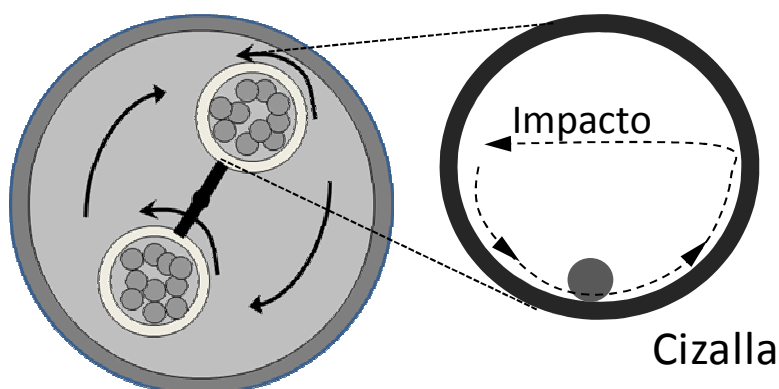


Figura 2.18. Esquema de un molino de bolas tipo planetario.

un movimiento de translación sobre la superficie del vial, lo que se traduce en un mecanismo de molienda por cizalla, seguido de la proyección de las bolas hacia la pared opuesta produciéndose molienda por impacto. Cada molino tiene una velocidad límite de operación a la cual las bolas dejan de proyectarse de una pared a otra disminuyendo notablemente el rendimiento de molienda. En la ampliación de la **figura 2.18**, se muestra esta trayectoria en líneas punteadas. Las energías puestas en juego pueden ser del orden de algunos eV/átomo, del orden de las energías de enlace, lo que permite realizar, más allá de una molienda pura, reacciones químicas sólido-sólido por molienda con el fin de obtener productos nuevos.

El tamaño y material, tanto de las bolas como del molino, variarán en función del tipo de material a tratar, la cantidad del mismo, así como de su reactividad y dureza. Típicamente se pueden emplear molinos y bolas de acero, alúmina ágata, etcétera. En nuestro caso se han utilizado viales cilíndricos (40 mm de alto por 42 mm de diámetro) y bolas (10 mm de diámetro), ambos de acero inoxidable. La relación bolas/material es 10:1. Los viales se rellenaron con argón para desplazar otros gases del medio. El tratamiento se realizó durante 20 y 70 horas a 800 revoluciones por minuto. El producto final se dejó alcanzar temperatura ambiente durante 4 horas antes de exponerlo al aire. Como materiales precursores se utilizaron polvos micrométricos de grafito (h-C) y nitruro de boro hexagonal (h-BN) en proporciones molares equivalentes a los productos finales buscados BCN, BC₂N y BC₄N.

2.2.- Técnicas de caracterización espectroscópica.

2.2.1. Espectroscopía óptica de descarga luminiscente (GDOES).

Calibración con RBS.

GDOES se corresponde con las siglas en inglés de *glow discharge optical emission spectroscopy*. Como primera aproximación a la composición de los recubrimientos y evaluación de la formación o no de multicapas, se realizaron

medidas de GDOES de las muestras crecidas. Esta técnica se basa en el ataque de la muestra por un plasma de Ar^+ generado por radiofrecuencia. El plasma desprende progresivamente los átomos de la muestra en estado excitado. Al relajarse, estos átomos excitados emiten luz característica que es separada en función de la longitud de onda por un policromador y analizados en paralelo por varios tubos fotomultiplicadores (**figura 2.19**) [11-14].

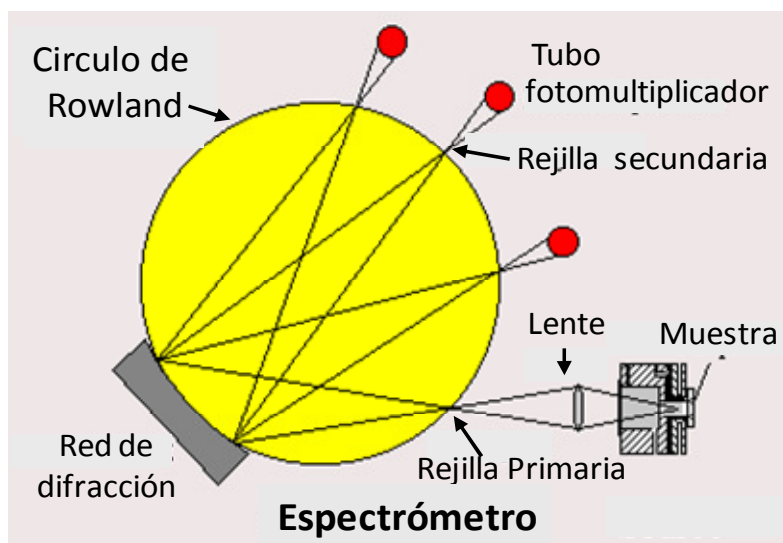


Figura 2.19. Esquema del sistema de análisis y medida de un equipo de GD-OES

De este modo se puede obtener un perfil composicional en profundidad de las muestras de interés. La principal ventaja de este sistema es su rapidez y comodidad, una vez que el equipo está correctamente calibrado. Pero más allá de la versatilidad técnica, el GDOES compite en resolución en profundidad con técnicas como las espectroscopías Auger y XPS así como con las técnicas de análisis por haz de iones (RBS, ERDA) pudiéndose resolver multicapas de 5 nm. Más aun, el control en tiempo real de la erosión del plasma permite, por ejemplo, parar la erosión en un momento concreto (por ejemplo, en mitad de una de las subcapas que conforman una multicapa) a fin de analizar el cráter con otra técnica superficial (XANES, XPS...). La energía media de los iones del plasma es de 50 eV con lo que no se esperan efectos de amorfización superficial importantes en el cráter.

Las medidas mostradas en este trabajo se obtuvieron en un equipo GD-Profiler HR de Horiba, perteneciente al grupo de Superficies y Recubrimientos del ICMM-CSIC.

2.2.2. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES).

Para el estudio de las estructuras de enlace de los materiales sintetizados, se obtuvieron medidas de Espectroscopía de Absorción de Rayos X Cerca del Borde (XANES; *X-ray absorption near edge spectroscopy*) utilizando luz producida en un sincrotrón. Los espectros XANES muestran una imagen de la densidad de estados electrónicos vacíos en la banda de conducción del material. Esta densidad de estados es muy sensible al entorno y geometría de enlace en primeros vecinos.

La Espectroscopía de Absorción de Rayos X se basa en la interacción inelástica entre fotón-electrón para promocionar este último desde un nivel atómico interno hasta la banda de conducción del sólido. La probabilidad de esta transición hasta un cierto nivel energético de la banda de conducción es proporcional a la densidad de estados vacíos a esa energía en concreto. Puesto que los rayos X interaccionan fuertemente con el aire ionizándolo, la espectroscopía XANES debe realizarse en condiciones de ultra alto vacío (UHV, del orden de 10^{-10} mbar).

Cuando se produce la absorción de rayos x, se emiten electrones al vacío que se compensan conectando la muestra a tierra, para compensar la carga de la fotocorriente emitida. Esta corriente drenada se mide con un picoamperímetro y es proporcional a la absorción de fotones de rayos X [15].

La medida de esta corriente, que fue la técnica empleada para la realización de estos experimentos, se denomina “Rendimiento Total de Electrones” que da una profundidad de análisis de unos 5 nm. Para cada elemento, la absorción comienza abruptamente en el momento en que la energía de los fotones es igual a la diferencia de energía entre el nivel interno y el mínimo de la banda de conducción. Es lo que se denomina borde de

absorción y es característico de cada elemento, lo que confiere a la técnica gran selectividad química. La región XANES comprende unos 50 eV por encima de este borde y está formada por varias señales las cuales pueden ser asociadas con los elementos con los que el átomo correspondiente al borde está directamente unido e incluso del estado de hibridación en que se encuentre dicho átomo. En la actualidad, la técnica XANES ha evolucionado en función de las necesidades de la nanociencia hacia la espectromicroscopía STXM (*scanning transmission x-ray microscopy*). La técnica de STXM se basa en la utilización de lentes de Fresnel que convergen el haz de rayos x hasta un tamaño de unos 40 nm lo que permite obtener espectros XANES a escala nanométrica (capítulo 2.3.3.). Igualmente, se pueden adquirir imágenes utilizando los fotones con energía igual a la energía de absorción típica de un elemento obteniendo así un mapa elemental de dicho elemento.

Las medidas de XANES se obtuvieron en la línea PM4, asociada a un imán de curvatura del anillo del sincrotrón BESSY-II en Berlín (Alemania). Se utilizó la estación de trabajo SurICat, especialmente equipada para experimentos de absorción de rayos x. Como se dijo antes, los espectros se midieron recogiendo la corriente drenada de tierra mediante un picoamperímetro y normalizándola con la señal de una rejilla de oro situada al final de la línea, para evitar efectos de contaminación de la misma. Todas las medidas fueron realizadas en incidencia normal. Las medidas STXM se realizaron según se explica en el apartado 2.3.3.

2.2.3. Espectroscopía infrarroja.

La espectroscopía infrarroja (IR) se ha utilizado para estudiar la estructura de enlace de las nanopartículas de BCN sintetizadas por molienda mecánica así como la evolución temporal de la estructura de enlace de láminas de BCN. El fundamento de la espectroscopía IR se basa en las oscilaciones de los átomos respecto de su posición de equilibrio dentro de un sólido. Las diferencias de energía entre los distintos niveles vibracionales cae en el rango de la radiación infrarroja. Por tanto, esta radiación es susceptible de ser

absorbida por los enlaces con polaridad del material produciéndose una transición en estos estados vibracionales cuando las energías del tránsito y del fotón son iguales. Puesto que la interacción se produce entre la componente eléctrica del fotón y el momento dipolar del enlace, los enlaces no polares carecen de transiciones activas en espectroscopía IR por lo que deben ser observados mediante espectroscopía Raman, donde sí son activos. La espectroscopía IR proporciona información acerca de la fortaleza de los enlaces presentes en una muestra la cual es posible relacionar con la estructura cristalina [16].

Los espectros IR mostrados en este trabajo se obtuvieron en un espectrómetro Bruker IFS 66 v/s con una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Las muestras se prepararon compactando el polvo de BCN junto con KBr en pastillas de 1 cm de diámetro. Los espectros de las láminas delgadas fueron tomados en un equipo de la marca ABB, modelo MB3000.

2.3. Técnicas de caracterización microscópica.

Cuando se trata de estudiar nanoestructuración es de gran importancia la obtención de información visual del material, ya sea para conocer la forma y tamaño de las nanopartículas sintetizadas, para observar segregación de fases en nanocomposites o multicapas, o incluso para obtener información directa de la estructura cristalina que presenta el material así como sus defectos. Por ello, se emplearon diversas técnicas microscópicas que se describen a continuación.

2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM, de las siglas de *scanning electron microscopy*) se utilizó para observar el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas por molienda mecánica. Igualmente, resultó de gran utilidad para observar estados de agregación de fulerenos inorgánicos dispersados en un sustrato mediante inmersión, así como la distribución de

éstos a lo largo de un recubrimiento depositado sobre los sustratos mencionados anteriormente.

La medida de SEM se basa en el bombardeo de la muestra con un haz de electrones emitido por un filamento de tungsteno (recientemente se está normalizando el uso de microscopios con cristales de emisión de campo como el LaB₆) focalizado mediante campos electromagnéticos que barre la superficie de la muestra a examinar. Todo esto debe estar dentro de un sistema de vacío operando a presiones inferiores a 10^{-4} mbar. El haz irradia la muestra produciéndose diversos procesos como emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X característicos del material. En función de qué se detecte, se podrá obtener una imagen de un tipo u otro. Por ejemplo, los electrones secundarios son sensibles principalmente a la topografía de la muestra, ya que la emisión es mucho mayor en zonas angulosas convexas que en zonas lisas o cóncavas. Por otro lado los electrones retrodispersados son más sensibles a las especies químicas que las emiten, siendo mayor la emisión cuanto mayor es el número atómico (**Z**) del elemento al que pertenecen por lo cual da un contraste muy alto en materiales con grandes diferencias en **Z** (por ejemplo WS₂ dentro de una matriz de C). Por último, la detección de los rayos X característicos a una energía concreta permite obtener mapas de composición [17].

En estos microscopios la dimensión vertical no tiene sentido físico. Una de las limitaciones principales de esta técnica es la necesidad de muestras conductoras que puedan drenar la carga de los electrones del haz. En su defecto, éstas deben ser metalizadas con la consiguiente pérdida de “detalle” en la morfología de la muestra.

Los microscopios utilizados para obtener las imágenes SEM de esta tesis fueron un Phillips XL30 ESEM, perteneciente al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros y un Nova NanoSEM 230 FEI y un SEM HITACHI S-2700, pertenecientes al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Tanto para estudios a nivel morfológico como para la realización de espectroscopías a nivel local de las diversas muestras que se presentan en este trabajo, se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, de las siglas en inglés de *transmission electron microscopy*). En un microscopio de transmisión la imagen se obtiene a partir de un haz de electrones de alta energía (típicamente por encima de los 100 keV) que atraviesa la muestra a examinar en un medio de alto vacío ($<10^{-7}$ mbar). Esta alta energía de los electrones se debe a que la resolución de la imagen obtenida por TEM disminuye al disminuir la longitud de onda de deBroglie de los electrones [18]. La muestra a investigar debe ser transparente a los electrones y para ello debe tener un espesor inferior a 100 nm aunque es deseable no superar los 50 nm para algunas aplicaciones concretas. En caso contrario, requerirá de un proceso de adelgazamiento hasta que sea lo suficientemente fina. Una serie de lentes electromagnéticas y aperturas se encargan tanto de focalizar el haz a la entrada de la muestra como de reconstruirlo y formar de nuevo la imagen [18],[19].

El microscopio puede trabajar en modo de imagen o en modo de difracción, donde se registrarían los máximos de difracción de la muestra examinada. Igualmente, puesto que al atravesar la muestra también se producen procesos inelásticos entre los electrones, es posible realizar espectroscopías de pérdidas de electrones (EELS, *electron energy loss spectroscopy*). En la actualidad, la combinación de imagen y espectroscopía hace de las técnicas de TEM filtrado en energía (EFTEM, *energy filtered TEM*) y de TEM por barrido (STEM, *scanning TEM*) unos potentes instrumentos en diversas áreas de la ciencia. En nuestro caso, se utilizaron tanto para identificar fases segregadas en nanopartículas y multicapas como para estudiar su estructura de enlace [20].

2.3.2.1. Preparación de muestras para TEM.

Para poder obtener imágenes de cortes transversales de las capas y multicapas preparadas, las muestras fueron adelgazadas mecánicamente con abrasivo de polvo de alúmina hasta un espesor de unos 10-30 μm , reduciendo progresivamente el tamaño de grano del abrasivo desde 50 hasta 1 μm hasta alcanzar un acabado especular. Para ello se empleó tanto pulido manual como con trípode. En algunos casos, el pulido especular se realizó con pasta de polvo de diamante de 1 μm en un sistema de pulido cóncavo o *dimpler*. El adelgazado final se realizó por bombardeo iónico (ion-milling). Las condiciones estándar de adelgazamiento fueron 5 kV y 7 grados atacando por ambos lados. Se usaron varios modelos de adelgazador iónico.

-IV3, de la marca, Technoorg-Linda Co, propiedad del *Műzaki Fizikai És Anyagtudományi Kutatóintézet*, en Budapest, (Hungria).

-Fischione 2010, perteneciente al ICM-CCIC.

-Fischione 1010, perteneciente grupo de Microscopía Electrónica de Transmisión del Departamento de Física de la Universidad Carlos III.

-Precision Ion Polishing System 691 de Gatan, propiedad del “*Centre d’Elaboration de Matériaux et d’Etudes Structurales*” CEMES – CNRS, en Toulouse (Francia).

2.3.2.2. Listado de los microscopios TEM utilizados.

Para la primera observación de las muestras y obtención de imágenes de alta resolución se emplearon los siguientes microscopios:

-JEOL 2000 FXII (200 kV), de emisión termoeléctrica con resolución de 3 Å, perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Utilizado para comprobar la calidad de la preparación de las muestras de lámina delgada y en la obtención de imágenes de las nanopartículas de BCN.

-Phillips CM20 (200 kV), de emisión termoeléctrica con resolución de 2.7 Å. Propiedad de CEMES – CNRS, en Toulouse (Francia). Utilizado para comprobar la calidad de la preparación de las muestras de lámina delgada.

-Phillips CM20 FEG (200 kV), de emisión de campo Shottky, con resolución de 2.5 Å. Propiedad de CEMES – CNRS, en Toulouse (Francia). Utilizado para comprobar la calidad de la preparación de las muestras de lámina delgada.

-Phillips CM30 (300 kV), de emisión termoeléctrica con resolución de 1.9 Å. Propiedad de CEMES – CNRS, en Toulouse (Francia). Utilizado para la obtención de imágenes de alta resolución de las multicapas.

-TECNAI F20 (200 kV) de emisión de campo, con una resolución de 1.2 Å, propiedad de CEMES – CNRS, en Toulouse (Francia). Este equipo está equipado con analizador Gatan para obtención de espectros EELS en modo STEM y cámara de filtrado de imágenes para EFTEM. Se empleó en la adquisición de imágenes de alta resolución y espectros EELS de las multicapas.

-JEOL modelo JEM-4000 EX y JEOL modelo JEM-2000 FX, equipados con un analizador de energía Gatan 200. Ambos microscopios pertenecen al *Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru*, de la Universidad Complutense de Madrid. Este microscopio fue utilizado para obtener imágenes de alta resolución, espectros EELS e imágenes de EFTEM de nanopulvos y láminas de BCN.

-VG 501, con nanosonda de 5 – 10 Å, propiedad del *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* - CNRS, Orsay (Francia). Empleado para realizar experimentos de STEM-EELS en 3D en las multicapas.

-UltraSTEM Nion, con nanosonda de 5 – 10 Å, propiedad del *Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement* - CNRS, Orsay (Francia). Empleado para realizar experimentos de STEM-EELS en 3D en las multicapas.

-JEOL 3010 (300 kV), con GIF, con una resolución espacial de 1.7 Å en modo imagen. Este microscopio es propiedad del *MŰzaki Fizikai És*

Anyagtudományi Kutatóintézet, en Budapest, (Hungria). Se utilizó en la adquisición de imágenes de alta resolución e imágenes EFTEM de las multicapas.

2.3.2.3. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).

La Espectroscopia de Pérdida de Energía de los Electrones está basada en las interacciones inelásticas de los electrones del haz con los de la muestra, ya sea por excitación de fonones y plasmones, como por transiciones

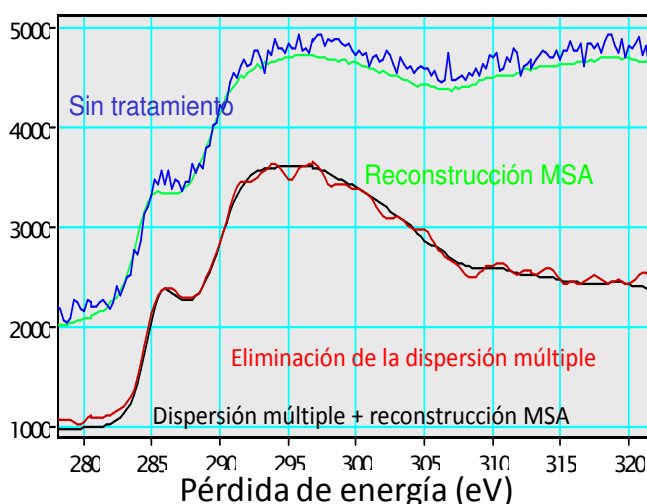


Figura 2.21. Tratamiento de espectro EELS antes y después de la eliminación de la dispersión múltiple y la corrección MSA.

electrónicas a niveles desocupados de la banda de conducción. En este último sentido, puede entenderse que la información obtenida por EELS es equivalente a la obtenida por XANES, ya que las transiciones electrónicas que tienen lugar son las mismas y la única diferencia es la fuente de excitación.

Para poder registrar el espectro, el microscopio debe estar equipado con un analizador de electrones, el cual pueda detectar éstos separándolos en función de su energía. Este método nos proporciona información de la banda de conducción de los materiales [21].

Además, cuando se obtienen una serie de espectros relacionados pertenecientes a la misma muestra (STEM en 2D o 3D), se puede realizar un Análisis Estadístico Multivariante (MSA, multivariate statistical analysis) en el cual se reconocen las señales principales discriminándolas del ruido como se ve en la **figura 2.21**. Por tanto, el ruido puede ser eliminado sin afectar a estas señales principales cuando se tiene un juego de espectros suficientemente numeroso, con las mismas señales. Este tratamiento estadístico también es utilizado para minimizar el ruido en las imágenes obtenidas por STXM [22]. Además de análisis multivariante, a cada espectro se le eliminó el efecto de la dispersión múltiple mediante el software Digital Micrograph 3.4. Este efecto también se muestra en la **figura 2.21**.

2.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM).

La técnica de EFTEM se basa en la formación de imágenes utilizando únicamente electrones de una energía concreta, seleccionados por un

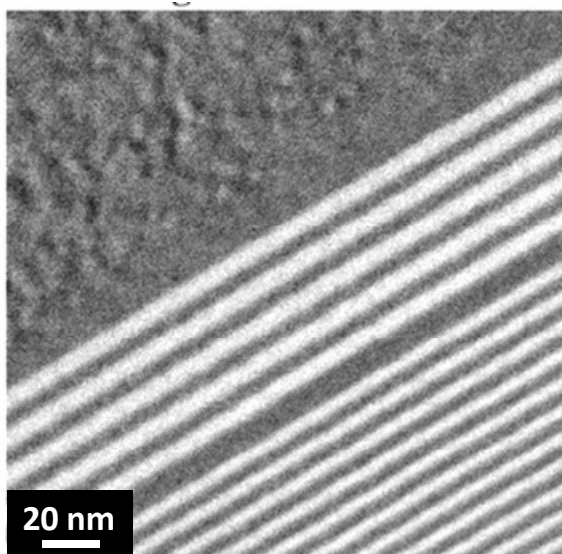


Figura 2.22. Imagen TEM de una multicapa B/N, tomada a la energía del borde de absorción del carbono (bandas claras).

analizador de electrones. Si esta energía se corresponde con los bordes de absorción de elementos de la muestra a estudiar, se puede obtener un mapa de dichos elementos. En la **figura 2.22** se muestra una imagen filtrada a la energía del borde de absorción C(1s*) de una multicapa C/BN. Más aún, seleccionando la componente π^* (por ejemplo) de un borde, se puede hacer un mapa del estado de hibridación de los átomos de la muestra. En la imagen se muestra un mapa de carbono realizado en una multicapa de C/BN donde se pueden ver claramente la segregación de carbono (regiones claras). Las imágenes se formaron por el método de las tres ventanas. Por este método, a la imagen adquirida a la energía de un borde de absorción concreto se le elimina la contribución de la señal de fondo (*background*) restándole dos imágenes tomadas a energías inferiores al borde llamadas imágenes de pre-borde, lo que repercute en una mejora del contraste. La resolución lateral en modo EFTEM es de 0.24 nm.

2.3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM).

Esta técnica se basa en el barrido de la muestra con el haz de electrones convergente que alcanza la muestra con un diámetro inferior a 2 nm. La información de cada punto de la muestra se obtiene individualmente mientras que la imagen se completa barriendo la región de la muestra a examinar, ya sea a lo largo de una línea o en un área. Este método de medida

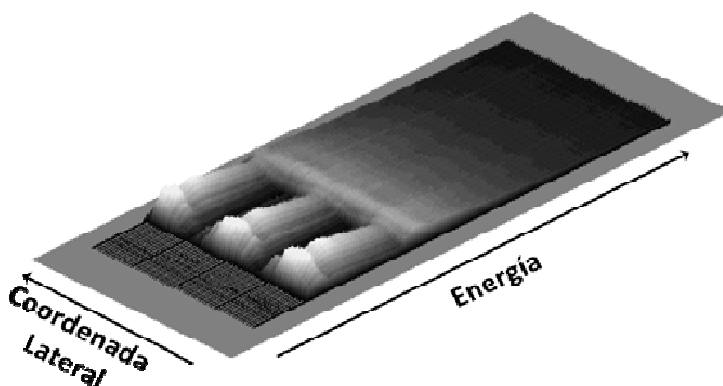


Figura 2.23. Espectros EELS tomados por STEM a lo largo de una multicapa B/C.

supone que la resolución lateral viene dada por la anchura del haz de electrones. Puesto que se toman medidas de forma secuencial en cada punto, es posible obtener simultáneamente el diagrama de difracción o, en nuestro caso, el espectro EELS en cada punto de la muestra. De este modo se obtiene un cubo de información (x, y, E) a partir del cual se puede obtener la imagen correspondiente a cualquier energía o bien el espectro correspondiente a una región concreta de la muestra a investigar. Es un requisito adicional para esta técnica un espesor de muestra lo menor posible, en torno a 20 nm.

En la **figura 2.23** se muestran una serie de espectros obtenidos a partir del barrido en línea a lo largo de una multicapa C/B. Se puede observar la variación de intensidad de los distintos bordes al pasar de la subcapa de boro a la de carbono.

2.3.3. Microscopía de barrido por Transmisión de Rayos X (STXM)

Se empleó la técnica de STXM (de las siglas en ingles de *scanning transmission X-ray microscopy*) a fin de obtener espectros de absorción de rayos x (XANES) de las subcapas individuales que forman nuestras multicapas. La técnica de STXM combina las características de la técnica XANES (apartado 2.2.2.) con la posibilidad de focalizar el haz de rayos x hasta un tamaño de unos pocos nanómetros. Para focalizar el haz se utilizan lentes difractivas de Fresnel. Esto permite que, barriendo la muestra con el haz, se puedan obtener mapas elementales de manera análoga a lo obtenido por EFTEM (apartado 2.3.2.4), espectros XANES en pequeñas regiones de la muestra o cubos de información (*stacks*) en los que se tiene un espectro XANES en cada punto de la imagen, de manera análoga a lo descrito anteriormente para la técnica de STEM (apartado 2.3.2.5.). En la actualidad, la resolución espacial de la técnica es de unos 40 nm, mientras que la resolución espectral es inferior a 0,1 eV, propia de la espectroscopía XANES. Ya que la analogía entre STXM y las técnicas de EFTEM y STEM son claras, ha de decirse que la peor resolución espacial del STXM es compensada por la obtención de espectros con resolución energética de la espectroscopía XANES, lo que permite una mejor

observación de los detalles espectrales de la muestra. Los experimentos se llevaron a cabo en la línea de luz 5.3.2. en el sincrotrón Advanced Light Source del Lawrence Berkeley National Laboratory, en Berkeley (E.E.U.U.). Por último, ha de decirse que no se encontró referencia alguna en la literatura sobre medidas de sección transversal de láminas delgadas por STXM previas a este trabajo.

2.4. Técnicas de haces de iones.

El bombardeo de un material con iones energéticos produce choques elásticos entre iones y átomos. Estos choques producen una serie de procesos en superficie y en el volumen del material en función de la energía de la partícula incidente, como son la eyección de átomos del material o la retrodispersión de los iones. El análisis de estos átomos eyectados o de los iones retrodispersados proporciona valiosa información acerca de la composición de los materiales estudiados. Las técnicas de haces de iones requieren de partículas con energías del orden de MeV (10^6 V). Para ello se requiere una fuente de iones y un acelerador capaz de llevar dichos iones hasta las energías requeridas. Las medidas presentadas en este trabajo fueron realizadas en el Centro de Microanálisis de Madrid CMAM-CSIC, equipado con un acelerador electrostático tipo tándem, con una tensión máxima en el terminal de 5MV.

2.4.1. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS).

La técnica de RBS (de las siglas en inglés de *Rutherford backscattering spectroscopy*) se utilizó para calibrar los posibles efectos de matriz en la cuantificación por GDOES. Esta técnica se basa en la detección de los iones retrodispersados tras incidir sobre la muestra a investigar. Como proyectil se suele usar He^+ a 1-2 eV. La energía de los iones retrodispersados depende de la masa del átomo con el que colisiona, con lo que es posible cuantificar la composición de la muestra. Cuando la colisión tiene lugar a cierta profundidad, los iones retrodispersados que escapan del material sufren una pérdida de

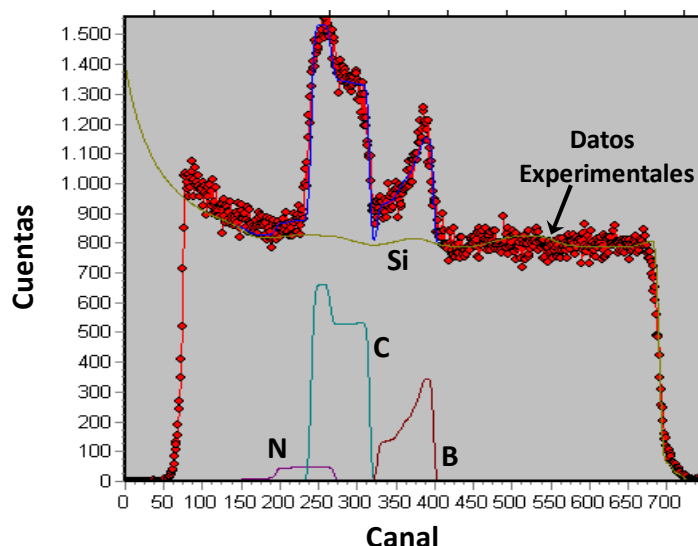


Figura 2.24. Espectro de RBS de lámina delgada de BCN. Los círculos rojos indican los datos medidos experimentalmente. Las líneas continuas representan el ajuste realizado por el programa SIMNRA.

energía que es proporcional al recorrido rectilíneo dentro del sólido, por interacción electrostática con el material. Por tanto, se puede obtener un perfil de composición en profundidad. Los datos de concentración presentados en este trabajo se obtuvieron a partir de los ajustes de los espectros RBS mediante el software SIMNRA.

En la **figura 2.24** se muestra un espectro de RBS de lámina delgada de BCN. Los círculos rojos indican los datos medidos experimentalmente. Las líneas continuas representan el ajuste realizado por el programa SIMNRA.

Los resultados de RBS se utilizaron para calibrar el equipo de GDOES para los elementos B, C y N en materiales BCN, ya que la cuantificación por RBS no está sujeta a efectos de matriz [23].

2.4.2. Retroceso Elástico de Iones (ERDA)

La técnica de ERDA (de las siglas en inglés de *elastic recoil detection analysis*) se basa en la detección de los átomos arrancados de la muestra al ser

bombardeada con iones de alta energía. La principal diferencia con RBS es el uso de iones pesados como proyectil y la detección a bajos ángulos.

La configuración ERDA con tiempo de vuelo (TOF-ERDA) mide además de la energía, la velocidad de la partícula. Representando las cuentas del detector frente a tiempo (eje x) y energía (eje y), se obtienen señales aisladas para cada masa, evitando el solapamiento entre ellas. La superficie estaría en el extremo de las señales hiperbólicas correspondientes a mayor energía, mientras que el resto de las curvas son cuentas provenientes del interior de la muestra. Una vez identificado inequívocamente cada elemento, las curvas mostradas en el espectro 3D se proyectan las cuentas de cada masa sobre el eje de la energía. El número de cuentas se relaciona con la concentración de cada elemento mientras que la diferencia en energía respecto de la superficial se relaciona con la profundidad, con lo que se obtienen perfiles composicionales en profundidad.

2.5. Técnicas de caracterización mecánica

Puesto que el fin último que se pretende de los recubrimientos BCN son sus características protectoras de alta dureza y baja fricción y desgaste, los materiales se estudiaron utilizando las técnicas descritas a continuación.

2.5.1. Perfilometría

Tanto la comprobación del espesor de las capas crecidas como la medida de las huellas de desgaste producidas en los ensayos de fricción, se realizaron por perfilometría. La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial, basada en el registro del desplazamiento vertical que se produce en un estilete mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra, típicamente de unos pocos mN. Así se obtiene un perfil lateral de la topografía de la muestra. Realizando varios perfiles paralelos, se pueden obtener imágenes en 3D de la topografía de la muestra. Se utilizaron dos perfilómetros, marca DEKTAK 3030 y marca Veeco DEKTAK 150,

pertenecientes al grupo de Nanoestructuras, Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.5.2. Tribometría. Sistema bola sobre disco (ball-on-disc).

Para medidas de fricción y desgaste de las láminas delgadas se utilizó un sistema ball-on-disc. Este sistema se basa en un plato que hace girar la muestra a velocidad controlada. Sobre el plato se dispone una punta vertical acabada en una bola de material y diámetro variable, que está en equilibrio en ausencia de carga, con lo que al poner peso sobre ésta, la carga sobre la muestra debe ser exactamente el peso puesto sobre la punta. Al girar el plato, la punta deja una huella en forma de circunferencia y experimenta una fuerza de rozamiento que es medida por unas bandas extensiométricas situadas en el brazo que soporta la punta. El sistema está aislado del ambiente pudiéndose realizar experimentos en atmósfera controlada. El coeficiente de desgaste (ω) se obtiene dividiendo el volumen (V) de la huella de desgaste entre la carga a la que se ha realizado el experimento (C) y la longitud total (L) recorrida por la punta.

$$\omega = \frac{V}{C \cdot L} \quad (2.7)$$

Los ensayos fueron realizados en un equipo MT-10-SCM de Microtest, perteneciente al grupo de Nanoestructuras, Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Se utilizaron bolas de widia (WC/Co) de 3 mm de diámetro.

Los estudios a humedad variable se realizaron mediante la inyección de aire seco o saturado de humedad en el sistema de medida en función de las necesidades. Este sistema está herméticamente sellado a fin de poder controlar la atmósfera. La humedad se controló en cada momento mediante un higrómetro. Las medidas en medio líquido se obtuvieron creando un menisco de agua desionizada entre la muestra y la punta.

2.5.3. Nanoindentación

Para obtener medidas de dureza de las láminas se realizaron experimentos de nanoindentación sobre las mismas. Esta técnica está basada en la deformación plástica de la superficie de un material tras aplicarle una carga determinada mediante una punta o indentador hecho de un material duro. En una indentación macroscópica, la dureza se determina a partir del cociente entre la carga aplicada y el área de la huella medida por microscopía. Sin embargo, este método no es válido en indentaciones nanométricas ya que es difícil medir el área de la huella y porque ignora los efectos de deformación elástica.

Debido a lo dicho anteriormente, los experimentos de indentación se realizan registrando de manera continua la profundidad de indentación y la carga obteniendo curvas de carga frente a profundidad a partir de las cuales se calcula la dureza y el módulo elástico del material según la metodología descrita por Oliver y Pharr [24].

Se acepta como criterio establecido, que para evaluar únicamente la dureza del recubrimiento sin influencia del sustrato, la profundidad de indentación no debe superarse el 10% del espesor total de la capa.

2.6. Otras técnicas de caracterización.

2.6.1. Análisis de nanopartículas. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Uno de los principales problemas a la hora de tratar con nanopartículas en suspensión dentro de un líquido es evitar o al menos controlar la aglomeración de éstas en agregados más o menos grandes. En este sentido fueron de gran ayuda las medidas de DLS (de las siglas en inglés de *dynamic light scattering*). Estas medidas se basan en el movimiento browniano de las partículas en el seno de un fluido. La velocidad de las partículas estará condicionada por su relación masa/volumen. Para medir estas velocidades, se incide en la muestra con un haz laser y se detecta la luz dispersada a cierto ángulo, en nuestro caso 173°. El haz dispersado sufre cambios de intensidad

con el tiempo debido al movimiento de las partículas. De estas variaciones de intensidad del haz se obtienen las velocidades de las partículas y de éstas los diámetros medios. Las medidas de DLS se obtuvieron de un equipo Malvern Zetasizer Nano-ZS, propiedad del grupo de Coloides y Química Superficial del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.6.2. Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos x se utilizó para evaluar la estructura cristalina de los nanopulvos de BCN. Esta técnica se basa en la interacción de un haz monocromático de rayos X con los planos cristalinos presentes en una muestra (consecuentemente, es insensible a compuestos amorfos). Este haz interacciona con una familia de planos a un ángulo concreto (Θ) en cual el camino óptico recorrido ($2d\text{Sen}\Theta$) por la luz entre los planos que producen la difracción sea múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación.

$$n\lambda = 2d\text{Sen } \Theta \quad (2.8)$$

Así, sabiendo el ángulo difractado se puede obtener la distancia interplanar, y conociendo las distancias de varios planos se puede conocer el grupo cristalino y los parámetros de red. En el caso concreto de nanopartículas, se puede obtener información adicional acerca del tamaño de los dominios (τ) que conforman la muestra a través de la fórmula de Scherrer;

$$\tau = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \text{Sen}\Theta} \quad (2.9)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, β es la anchura a mitad de máximo del pico de difracción y κ es un factor dependiente de la forma del dominio que en general puede aproximarse a 1. Ha de decirse que esta fórmula es válida para cristales perfectos, con lo que en estructuras deformadas tiende a subestimar el tamaño de dominio. De cualquier modo es extremadamente útil con fines comparativos. Los difractogramas mostrados en este trabajo se obtuvieron en una configuración Θ -2 Θ , empleando la

radiación K_{α} del cobre (1.5405 Å), en un equipo Bruker D8-Advanced, propiedad del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

2.6.3. Termogravimetría con detección de masas (TGA-MS).

Para estudiar la estabilidad térmica de los nanopulvos de BCN, se realizaron termogravimetrías en las cuales se mide, utilizando una microbalanza, los cambios de masa del material al aumentar la temperatura. Además, la termobalanza puede estar conectada a un espectrómetro de masas mediante el cual puede identificarse los productos desprendidos durante la descomposición del material. Para realizar estos ensayos se utilizó una microbalanza Mettler TA4000/TG50, propiedad del ICTP-CSIC y un Equipo de análisis térmico diferencial simultáneo STANTON modelo STA 781 acoplado a un sistema de análisis de gases por espectrometría de masas cuadrupolar, modelo THERMOSTAR QMS200 M3, propiedad del ICMM-CSIC.

2.6.4. Análisis Elemental.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O , SO_2 y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla [25].

Esta técnica se empleó para determinar la composición de los polvos de BC_xN , utilizando un analizador CNHS PERKIN ELMER 2400.

Bibliografía

- [1] I. Jiménez, R. Torres, R. Gago, I. Caretti, and J.M. Albella, "A review of monolithic and multilayer coatings within the boron-carbon-nitrogen system by ion beam assisted deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 26, 2012.
- [2] S. Schiller, U. Heisig, and S. Panzer, *Electron Beam Technology*, John Wiley & Sons. New York, 1982.
- [3] J.G. Schellingerhout, M. Janocko, T.M. Klapwijk, and J.E. Mooij, "Rate control for electron gun evaporation," *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, 1989, p. 1177.
- [4] M.N. Anthony, J.W. Mayer, and J.K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 1996.
- [5] J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación y Propiedades y Aplicaciones*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [6] Humphries. S, "Modeling ion extraction from a free-plasma surface with a flexible conformal mesh," *Journal of Computational Physics*, vol. 204, 2005, pp. 587-597.
- [7] D.R. Welch, D.V. Rose, S.S. Yu, and E. Henestroza, "Similation of ion beam neutralization in support of the neutralized transport experiment," *Plasma Physics*, 2003.
- [8] D. Oleszak and K. Gamrat, "Cu-Al / Al₂O₃ cermet sithesized by reactive ball-milling of CuOAL system," *Chemical Engineering*, vol. 18, 2008, pp. 248-252.
- [9] R. Torres, I. Caretti, R. Gago, Z. Martín, and I. Jimenez, "Bonding structure of BCN nanopowders prepared by ball milling," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, Apr. 2007, pp. 1450-1454.
- [10] G. Romano, M. Vignolo, V. Braccini, A. Malagoli, C. Bernini, C. Fanciulli, M. Putti, and C. Ferdeghini, "High-energy ball milling and Synthesis temperature study to improve superconducting properties of MgB₂ ex-situ tapes and wires," vol. 2008, 2009, pp. 2706 - 2709.
- [11] R. Escobar Galindo, E. Forniés, and J.M. Albella, "Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical

- emission spectroscopy : Part 1. Crater shape and sputtering rate effects," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 20, 2005, p. 1108.
- [12] S. Kuypers, G. Buytaert, and H. Terryn, "Depth profiling of rolled aluminium alloys by means of GDOES," *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, Aug. 2004, pp. 833-836.
- [13] R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, and J.M. Albella, "Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multi- layers by ion-probing techniques," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, 2009, pp. 494-505.
- [14] R. Escobar Galindo, R. Gago, and D. Duday, "Towards nanometric resolution in multilayer depth prophiling: : A Textbook for Material Science: A comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES," *Anal. Bioanal Chem*, vol. 399, 2010, pp. 2725-2740,.
- [15] S.R. Bare, U.O.P. Llç, and D. Plaines, *Interpretation of X-ray Absorption Near Edge Structure*, Wiley & Sons, 2005.
- [16] F. Settle, *Handbook of instrumental techniques for analitical chemistry*, Edimburg: World Scientific, 1999.
- [17] G.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.*, New York: Plenum Press, 1981.
- [18] C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Material Science*, New York: Plenum Press, 1996.
- [19] Stephen J. Pennycook, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Spinger, 2011.
- [20] Egerton. R.F, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Edmonton: Springer, 1998.
- [21] R.F. Egerton, "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, 2009.
- [22] R.A. Johnson and D.W. Wichern, *Applied multivariate statistical análisis*, New Jersey: Prentice Hall., 2003.

- [23] G. Stingeder and M. Grasserbauer, "SIMS and RBS analysis of leached glass : Reliability of RSF method for SIMS quantification," *Journal of Material Science: Materials in electronics*, vol. 7, 1996, pp. 373-379.
- [24] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mat. Res*, vol. 7, 1992.
- [25] Michael Cullen, *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis (Sheffield Analytical Chemistry Series)*, New York: Wiley-Blackwell, 2003.

3. Capas de BCN intrínsecamente estructurado

3.1. Introducción

La familia de materiales basados en Boro-Carbono-Nitrógeno se caracteriza por su riqueza composicional y estructural. Esto se traduce en una gran variedad de compuestos elementales, binarios y ternarios, con diferentes propiedades físico-químicas que coexisten dentro del diagrama composicional B-C-N (ver capítulo 1). Las fases más representativas del sistema BCN son: (i) hexagonal, presente en grafito y h-BN, (ii) cúbica, tal como el diamante o c-BN; (iii) unidades icosaédricas, típicas de B y B_4C y (iv) amorfas con diferentes proporciones de átomos sp^3/sp^2 como el carbono amorfo gráfítico (a-C) o tetraédrico (ta-C) [1,2]. En la actualidad, la diversidad estructural de los compuestos B-C-N conocidos ha crecido de manera considerable con la posibilidad de sintetizar nanoestructuras de C , CN_x , BN_x , BC_x o BC_xN_y tales como nanotubos, nanofibras, nanopartículas, fulerenos, etc... [3-5].

En las últimas décadas, el estudio de soluciones sólidas ternarias BC_xN_y ha recibido una atención considerable. Esto es debido principalmente a la posible combinación de las excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas de las formas alotrópicas del carbono (grafito, diamante) y el nitruro de boro (h-BN y c-BN). Así, por ejemplo, se espera que el h- BC_xN sea un semiconductor con un band-gap entre el del grafito y el del h-BN. En efecto, se ha demostrado que es posible controlar la anchura del band gap variando la concentración de carbono en lámina delgada de estos compuestos [6,7].

Desde un principio, la línea de composición BC_xN en la que hay igual cantidad de átomos de B y de N, ha despertado gran interés debido a que puede ser entendida como una sustitución de pares atómicos B-N por pares isoelectrónicos C-C en la fase hexagonal o cúbica [8]. En este sentido, prácticamente en todos los trabajos acerca de la síntesis de compuestos ternarios en volumen se han obtenido diferentes composiciones de la línea BC_xN [9]. Por otro lado, la síntesis de láminas delgadas de B-C-N (típicamente por CVD o PVD) a menudo da lugar a compuestos con composiciones lejos de la línea BC_xN mencionada [10-12]. Una de los mayores obstáculos en la formación de un compuesto laminado ternario es la fuerte sensibilidad a las condiciones de síntesis. En efecto, estudios teóricos [13] y experimentales [10,12,14,15] hablan del carácter metaestable de las fases BC_xN_y , hecho que frecuentemente se traduce en segregación en fases elementales o binarias. Dentro de la línea de composición BC_xN , se ha reportado que para una misma composición BC_xN , pueden obtenerse láminas delgadas con mayor o menor número de defectos (vacantes) [16]. Esta cantidad de vacantes afecta a las propiedades mecánicas del material, principalmente a la resistencia al desgaste. Las láminas delgadas mostradas en este capítulo corresponderían a una serie con baja concentración de defectos, ya que esta serie mostró mejores propiedades tribomecánicas.

3.2. Microestructura y nanoestructura de capas BC_xN.

En el caso de una segregación de fases a nivel nanométrico, su detección es complicada y requiere de técnicas con alta resolución espacial y selectividad química para elementos tan próximos en la tabla periódica como son el boro, el carbono y el nitrógeno. Entre ellas, la combinación de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) proporciona información detallada de la estructura de estos materiales y de la distribución espacial de los elementos a escala nanométrica (EFTEM) lo que permite detectar la presencia de segregación de fases dentro del material [17-21].

En este apartado se presenta el estudio realizado por TEM y EELS sobre recubrimientos BC_xN de aproximadamente 1 μm de espesor depositados por IBAD sobre sustratos de Si (100), sin aporte adicional de calor al propio del depósito. Las muestras se prepararon mediante evaporación de B y C y asistencia simultánea con iones N₂⁺ a 500 eV. Los detalles adicionales de la síntesis se encuentran en [22]. Se ha estimado que la temperatura que alcanza el sustrato durante el proceso de depósito IBAD es de unos 150°, basándonos en la medida obtenida por un termopar en contacto con el sustrato. Este valor es meramente estimativo ya que es muy dependiente de las condiciones de depósito tales como los flujos de material evaporado o la presión residual. La asistencia iónica se realizó a 500 eV y las corrientes de los evaporadores y del cañón de iones se ajustaron de tal manera que los flujos atómicos cumplieran la relación de composición buscada. Concretamente, se ha estudiado cómo afecta la cantidad de carbono a la microestructura de planos hexagonales de los compuestos BC_xN, examinando muestras con estequiometría BC_{0.25}N, BCN y BC₄N. La composición media se calculó mediante espectros de dispersión de energía de electrones (XEDS) por el método descrito en la referencia [23].

En la **figura 3.1** se muestran los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) de las muestras BCN y BC_4N , donde pueden distinguirse los bordes correspondientes a las transiciones desde niveles (1s) del boro (en torno a 190 eV), carbono (285 eV) y nitrógeno (400 eV). Además, en los espectros EELS no se observa señal en el borde O(1s) a 560 eV, lo que confirma la ausencia de contaminación por el gas residual. La cuantificación realizada a partir del área de cada uno de los bordes, una vez eliminada la señal del fondo y a partir de las secciones transversales tabuladas para cada elemento [24], confirmó las estequiometrías mostradas, BCN y BC_4N , medidas también por XANES y GDOES.

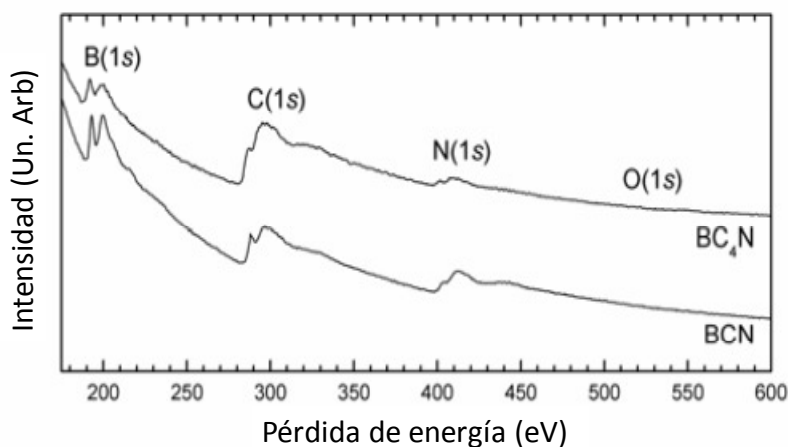


Figura 3.1. Espectros EELS de las muestras BCN y BC_4N .

En la **figura 3.2** se muestran las imágenes TEM de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ de las muestras $\text{BC}_{0.25}\text{N}$, BCN y BC_4N . Estas muestras se prepararon rascando el recubrimiento con una punta de diamante y moliendo el polvo extraído en un mortero de ágata, añadiendo butanol para favorecer la molienda y la dispersión. La suspensión resultante se pipeteo sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono. En el caso de la muestra $\text{BC}_{0.25}\text{N}$, la estructura laminar del h-BN se conserva en gran medida, como demuestra la presencia de

planos basales paralelos. Ha de hacerse notar que estos planos están preferentemente orientados perpendicularmente al sustrato.

Para la micrografía correspondiente a la muestra con contenido intermedio en carbono, BCN, puede observarse como los planos basales (002) se curvan y entrecruzan sobre sí mismos generándose una estructura B-C-N tipo fullereno (FL-BCN). Estas estructuras tipo fullereno también han sido descritas con anterioridad para compuestos CN_x [25] así como en CP_x [26]. Se han descrito estructuras similares por *Hellgreen et al* [27], para un amplio rango de composiciones, aunque crecidas por co-sputtering de C y B_4C bajo descarga de N_2/Ar utilizando sputtering magnetrón.

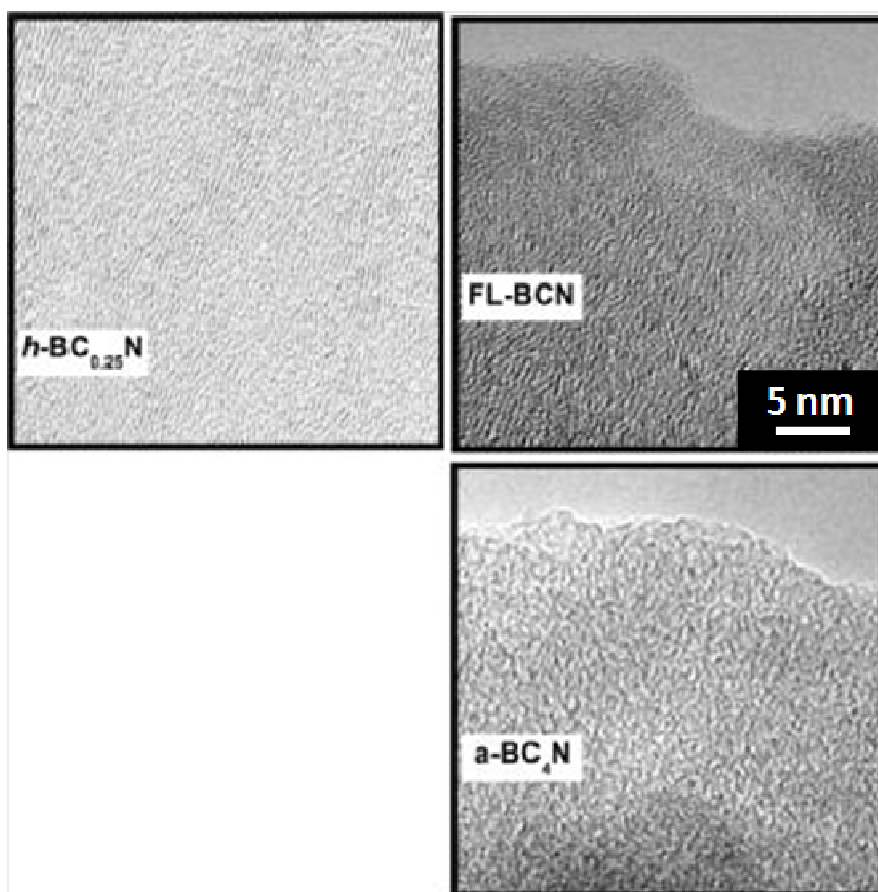


Figura 3.2. Imágenes TEM de alta resolución de las muestras BC_xN (30x30) nm^2 .

Por último, en la imagen de la muestra BC_4N , no se observa ningún tipo de ordenamiento, concluyéndose que se trata de una muestra amorfa. Aunque amorfo, esta muestra tiene una estructura de enlace en primeros vecinos trigonal típica de la estructura hexagonal, como se verá más adelante mediante espectroscopía XANES. Sin embargo, no hay orden más allá de los primeros vecinos lo que hace que no puedan distinguirse planos en las imágenes TEM al tratarse de una estructura amorfa.

En resumen, a la vista de estos resultados se puede concluir que la inclusión de carbono en una estructura ideal *h*-BN produce una distorsión de la estructura hexagonal desde planos ordenados pasando por planos curvados hasta llegar a una estructura amorfa cuando el contenido en carbono es superior al 60%. La amorfización descrita a medida que aumenta la cantidad de carbono en las láminas, es consistente con el hecho de que *h*-BN crecido por IBAD generalmente presenta una estructura laminada o turbostrática [28], mientras que el carbono evaporado suele presentarse como carbono altamente amorfo [29]. El mayor orden estructural de *h*-BN comparado con carbono evaporado se debe a que las interacciones entre planos hexagonales son mayores en el *h*-BN que en grafito. Esto se debe al carácter polar de los enlaces B-N, en los cuales existe una densidad de carga residual sobre cada átomo (negativa para el N, positiva para el B) [30]. La fuerza electrostática generada por estas cargas (dipolo-dipolo) se suma a las típicas fuerzas de Van der Waals manteniendo los planos hexagonales más fuertemente unidos.

La estructura de enlace de BCN y BC_4N fue investigada por EELS. En la **figura 3.3** se muestran en detalle los bordes B(1s), C(1s) y N(1s) correspondientes a los barridos mostrados en la **figura 3.1**.

En las figuras se indican las componentes σ^* y π^* de cada uno de los bordes. Como se puede observar, los espectros EELS no aportan rasgos significativamente diferenciadores para ambas muestras, a pesar de que las imágenes de TEM se mostraron muy distintas. Esto puede achacarse en un

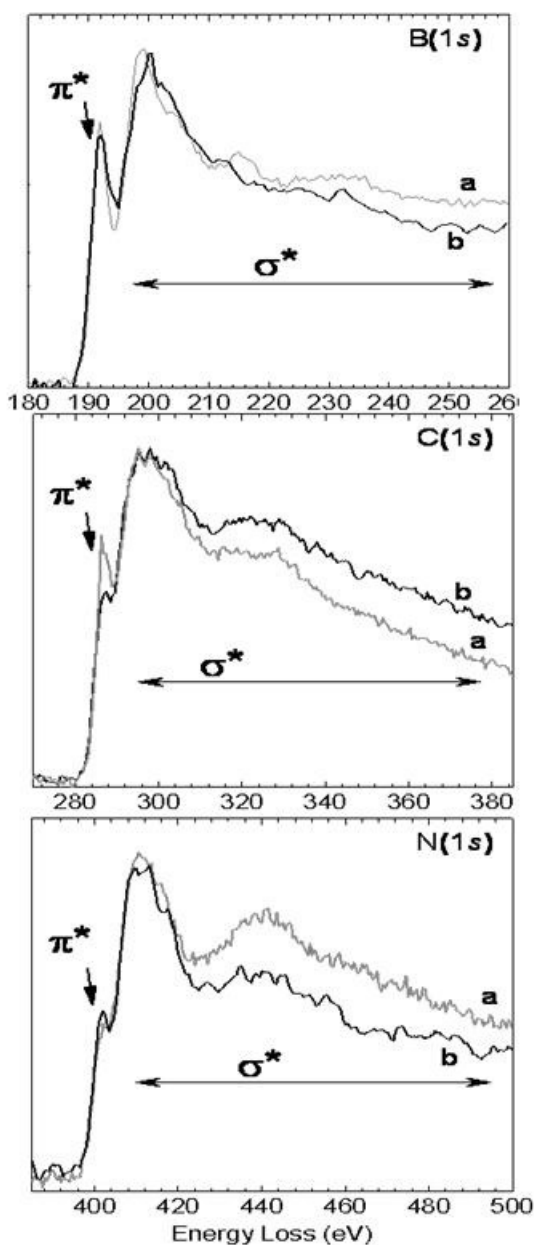


Figura 3.3. Bordes EELS B(1s), C(1s) y N(1s) de las muestras BCN (a) y BC₄N (b).

principio a la resolución espectral de la técnica, que está en torno a 1 eV y no permite resolver características espectrales dentro de los picos π^* para ninguno de los bordes B(1s), C(1s) y N(1s). Sin embargo sí que se pueden

observar ensanchamientos de los picos y variaciones en su intensidad relativa. En el borde B(1s), la muestra BC₄N presenta un pico π^* mas ensanchado que la muestra BCN, lo que indica una mayor amorfización y una mayor cantidad de defectos en los planos hexagonales. En el borde C(1s) se puede observar una acusada disminución del pico π^* en BC₄N respecto de BCN, consistente con la amorfización de la muestra y la pérdida de estados sp^2 en los átomos de carbono de la muestra BC₄N.

Para estudiar el entorno de enlace con mayor detalle, se obtuvieron los espectros de absorción de rayos X (XANES) de las respectivas muestras (**figura 3.4**). Atendiendo al borde del boro, el pico π^* del boro de la muestra BC_{0.25}N coincide prácticamente con la referencia de h-BN, tanto en posición (192 eV) como en anchura. Sin embargo, puede observarse cierta intensidad adicional en el rango 192-194 eV. Esta intensidad se debe a nuevas señales relacionadas con la presencia de vacantes decoradas con oxígeno [31]. Esto contrasta con lo mostrado en la **figura 3.1**, donde no pudo detectarse presencia de oxígeno. Estudios previos de ERDA en láminas delgadas de BCN crecidas por IBAD indican la presencia de oxígeno en los 15 nm más superficiales de la lámina así como en los 25 nm más próximos a la intercara con el sustrato, quedando la región intermedia de la lámina libre de oxígeno [32]. Esto explica que pueda detectarse indirectamente la presencia de oxígeno en las señales entre 192 y 194 eV mediante XANES pero no haya evidencias de este elemento en EELS, ya que ambas técnicas analizan la muestra en una profundidad distinta. Por tanto los defectos superficiales creados durante la síntesis se estabilizan incorporando oxígeno. Sin embargo este elemento no está presente en el interior de la lámina, con lo que los defectos que se encuentren en la zona interna de la lámina deberán estabilizarse por un mecanismo distinto. Como se verá en el apartado 3.2, estudios de envejecimiento mediante FTIR mostraron un reordenamiento de los enlaces B-C-N en las primeras horas posteriores a la síntesis con un reforzamiento de los planos basales. A medida que aumenta la cantidad de carbono, la intensidad a la izquierda del pico π^* del h-BN cobra

mayor importancia contribuyendo al ensanchamiento del borde π^* . Igualmente, la relación π^*/σ^* se hace menor a medida que aumenta el contenido en carbono. Esto indica una pérdida del carácter hexagonal a costa de una ganancia de centros sp^3 .

En el borde del carbono, para la muestra $BC_{0.25}N$ se puede observar que sobre una señal principalmente con la forma típica de un CN_x , aparece un pico en 288.5 eV relacionado con carbono en un entorno hexagonal de BCN [11,33], lo que confirma la formación de un compuesto ternario a nivel de planos basales. Esta señal pierde importancia a medida que aumenta el contenido en carbono debido a la pérdida del orden hexagonal, hasta presentar un espectro prácticamente idéntico al de la referencia de CN_x . Igualmente, el pico σ^* correspondiente a h-BCN presente a 295.0 eV desaparece a medida que aumenta el contenido en carbono.

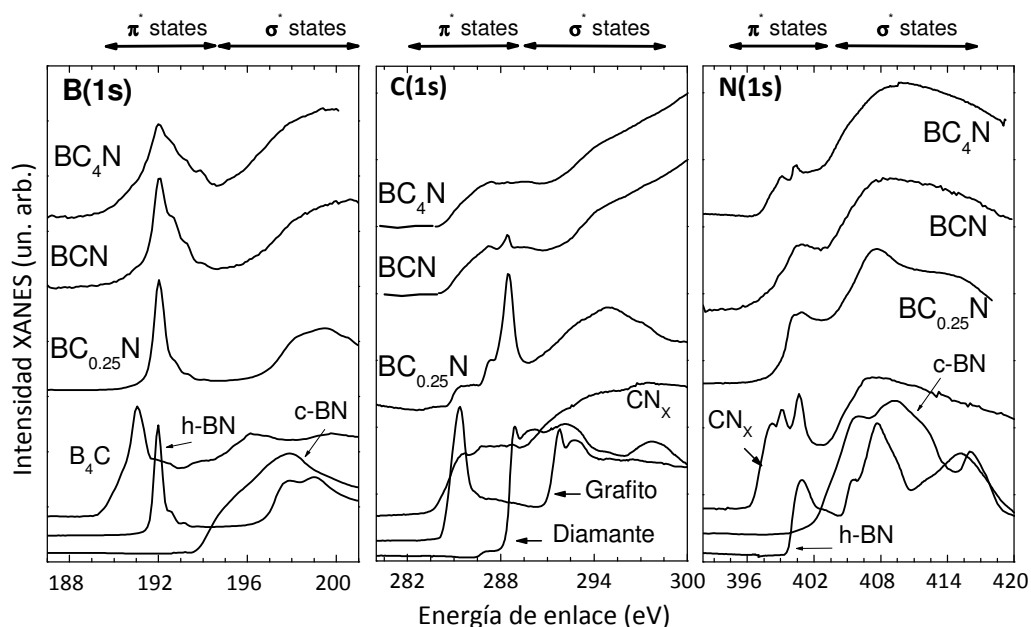


Figura 3.4. Bordes XANES B(1s), C(1s) y N(1s) de las muestras $BC_{0.25}N$, BCN y BC_4N

Por último, en el borde del nitrógeno se puede ver como se pasa de una estructura prácticamente igual al h-BN en $\text{BC}_{0.25}\text{N}$ a otra más similar al CN_x en BC_4N , con dos picos a 399.0 y 400.5 eV y un hombro a 398.0 eV. El BCN es un caso intermedio donde sobre un espectro prácticamente coincidente con la referencia de h-BN se puede observar la aparición de cierta densidad de estados en la zona típica de CN_x que va de 397 a 400.5 eV.

Para comprobar si existe segregación de fases elementales o binarias en la estructura amorfa correspondiente a la muestra BC_4N , se obtuvieron micrografías EFTEM en las que cada imagen corresponde al mapa de cada elemento (**figura 3.5**). En todas las técnicas y variedades de TEM y especialmente en EFTEM, el espesor de la muestra es crítico a la hora de

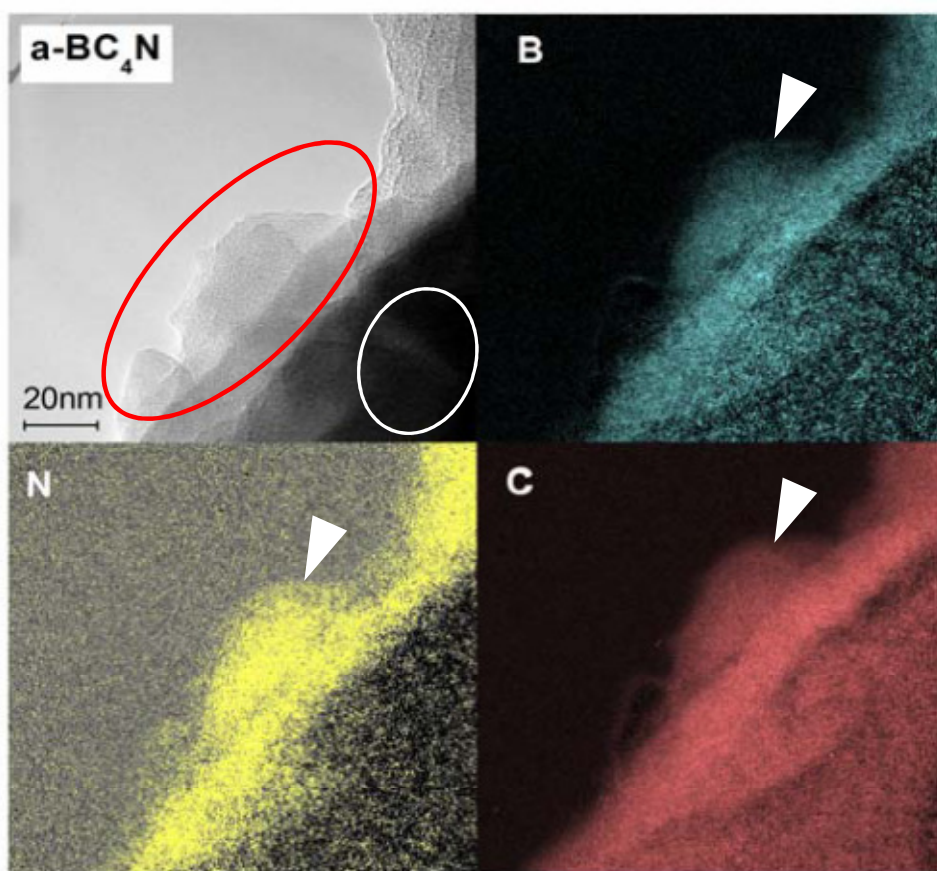


Figura 3.5. Imagen TEM y mapeado elemental (EFTEM) de la muestra BC_4N .

obtener resultados precisos [21]. Por ello, a la hora de interpretar las imágenes de EFTEM, se ha de prestar especial atención a la zona más fina (grano marcado con línea roja). Las zonas más gruesas dan resultados erróneos. Por ejemplo, la esquina inferior derecha de la imagen de TEM, marcada con línea blanca, aparece oscura y sin detalle debido a su opacidad a los electrones. Por la misma razón, el mapa de composición en esa zona induce a error. Atendiendo a la zona más fina marcada con la línea roja, se puede ver como cada uno de los elementos está homogéneamente distribuido a lo largo del grano. No se observan diferencias de contraste significativas, ni en cada mapa elemental ni entre ellos, más allá de la sensibilidad de la técnica. Puede confirmarse la formación de fase ternaria homogénea a nivel subnanométrico.

3.3. Propiedades mecánicas en función del contenido en carbono

Estudios previos de capas de BCN encontraron una dependencia de las propiedades tribomecánicas con el contenido en carbono dentro de la línea BC_xN [16][25]. En estos estudios se diferenció entre muestras con alto contenido en defectos y con bajo contenido, siendo estas últimas las que presentan mejores propiedades tribomecánicas. Una vez que se ha comprobado cómo la estructura varía al modificar el contenido en carbono, se va a intentar relacionar esta estructura con las propiedades mecánicas que presenta el material, tanto en dureza como en fricción y resistencia al desgaste. El estudio se va a centrar en la serie de pocos defectos.

Lo que se pretende es estudiar la reproducibilidad de las propiedades mecánicas a una composición fija. Para ello se crecieron 5 muestras de 500 nm para cada composición. En la **tabla 3.1** se muestran los valores medios con sus respectivos errores estadísticos. Se realizaron medidas de nanoindentación por el modo de medida continua de deformación (CSM) con una punta de diamante tipo Berkovich. Los valores de dureza y módulo elástico se obtuvieron a partir de ensayos de nanoindentación por el método de Oliver y Pharr [34].

Muestra	H (Gpa)	E (Gpa)	ω (mm ³ /Nm)
BC _{0.25} N	0.5 ± 1	23 ± 10	(1.2 ± 0.7)·10 ⁻⁴
BCN	7.8 ± 2	84 ± 10	(2.25 ± 1)·10 ⁻⁵
BC ₄ N	17 ± 1.5	170 ± 10	(2 ± 1)·10 ⁻⁷
BC ₈ N	16.4 ± 1.5	165 ± 10	----
Diamante	100	1140	8 × 10 ⁻⁹
FL-C	20	200	10 ⁻⁷
ta-C	40	350	5·10 ⁻⁸

Tabla 3.1: Propiedades mecánicas de las láminas de BCXN.

En la **figura 3.6** se muestran los valores de dureza y de módulo elástico en función de la profundidad obtenidos por este método para una muestra BC₄N. En la parte inferior del panel se muestra insertada la curva de carga y

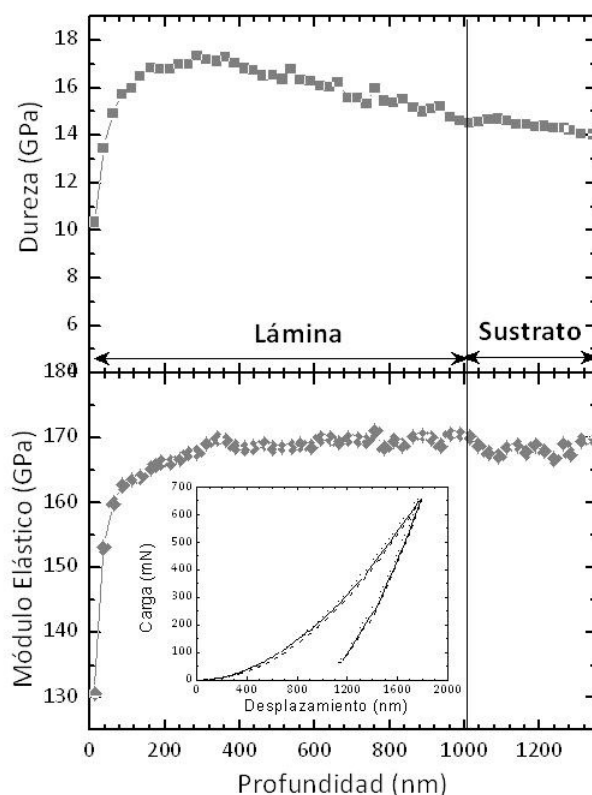


Figura 3.6. Valores de dureza y módulo elástico de una muestra BC₄N en función de la profundidad.

descarga a partir de la cual se pueden obtener los valores de dureza y de módulo elástico de la lámina de BC₄N a lo largo de todo su espesor. De estas curvas se pueden sacar unos valores de dureza media de 17 GPa y de módulo elástico de 170 GPa. Los valores de resistencia al desgaste se obtuvieron a partir de la huella dejada tras un ensayo ball-on-disc. Dichos ensayos se llevaron a cabo con una bola de widia (WC/Co-6%) y bajo una carga de 3N, a una temperatura ambiente de entre 21 y 23 °C y una humedad del 30%. Se establecieron un radio de giro de 1 mm y una velocidad de giro de 375 rpm, lo que supone una velocidad lineal de 0.04 m/s.

En la **figura 3.7** se muestran las propiedades mecánicas medias de las capas en función del contenido en carbono. Las curvas de dureza (**a**) y módulo de Young (**b**) siguen la misma tendencia. Es habitual que estos parámetros tengan entre sí una relación lineal en cristales covalentes [35]. Los dos primeros puntos con contenido en carbono inferior al 25% corresponderían a estructuras hexagonales. Presentan durezas de 0.2 y 4 GPa y módulo de Young de 20 y 60 GPa respectivamente. Las muestras con un contenido en carbono de entre un 25 y un 45% que están en torno a la composición BCN corresponderían a estructuras de planos curvados y entrelazados. Estas muestras presentan valores intermedios en la dureza, que va de 7 a 13 GPa y en el módulo de Young que va de 80 a 120 GPa. Esta mejora de las propiedades mecánicas debida al entrecruzamiento de los planos basales ha sido descrita para los materiales CN_x [36].

Las muestras con un contenido superior al 45% presentan valores de dureza de 16 GPa y de módulo de Young de 150 GPa. En la región inferior al 45% la variación de la dureza y del módulo de Young es gradual, mientras que por encima del 45 % se mantienen constante.

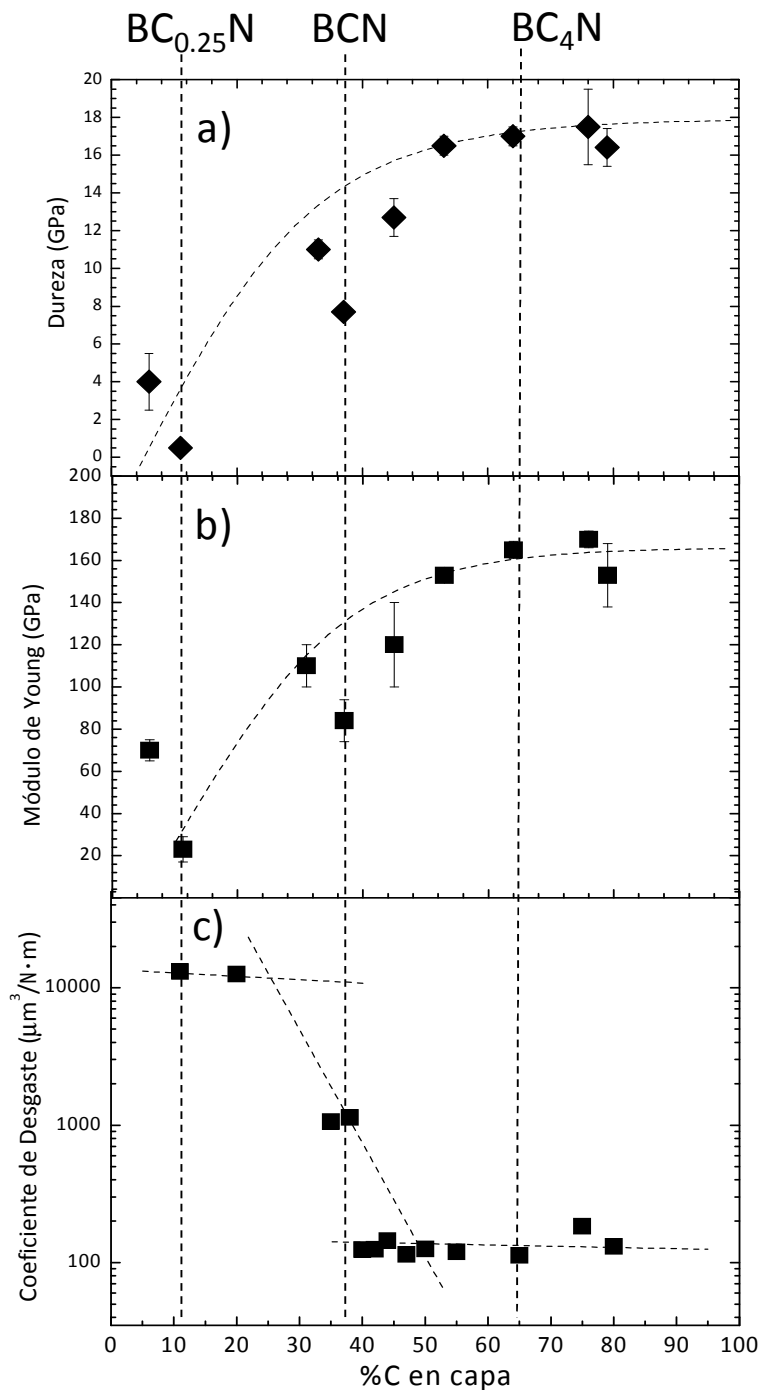


Figura 3.7. Representación de la variación de las propiedades mecánicas de las capas BC_xN en función del contenido en carbono. **a)** Dureza, **b)** módulo de Young y **c)** coeficiente de desgaste.

En la parte **c)** de la **figura 3.7** se muestra el coeficiente de desgaste presentada por las capas en un ensayo ball-on-disc, en escala logarítmica. Las muestras con bajo contenido en carbono y estructura hexagonal presentan un coeficiente de desgaste de $10^4 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Al contrario de lo que sucedía con la dureza y el módulo de Young, que mostraron un incremento gradual al aumentar el contenido en carbono, la resistencia al desgaste decae drásticamente. Las muestras en torno a la composición BCN, con estructura tipo fullereno, presentan una resistencia al desgaste de $10^3 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, un orden de magnitud menor que las muestras hexagonales. Por último, las muestras con mayor contenido en carbono presentan una resistencia al desgaste de $10^2 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, otro orden de magnitud menos. Ha de notarse que la caída de 2 órdenes de magnitud en la resistencia al desgaste ocurre en un rango estrecho entre el 25 y el 45% de contenido en carbono, que es la región donde aparece la estructura de planos curvados.

3.4. Cambios estructurales en función del tiempo. Estudio de envejecimiento.

Una de las observaciones que hemos realizado en este tipo de muestras es que hay un cambio de propiedades tras la preparación de las muestras, lo que indica un proceso de curado que da lugar a la estabilización y endurecimiento de las capas. Dicho proceso de curado requiere del orden de decenas de horas. Mientras que en las primeras 10 horas posteriores al depósito de la capa las láminas de BC_xN podían ser rayadas con unas pinzas de acero inoxidable (dureza aproximada de 2 GPa), tras 24 horas estas mismas muestras ya no son rayadas por el acero, lo que indica que las láminas son cualitativamente más duras. Todas las medidas mecánicas mostradas en este capítulo fueron realizadas al menos una semana después del crecimiento de la lámina. Se ha realizado un estudio de envejecimiento para seguir este proceso de curado mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) por ser una técnica rápida, sencilla y accesible en el laboratorio de crecimiento.

En la **figura 3.8.a)** se muestra el espectro IR en el rango de energías de 400 a 4000 cm^{-1} . Como puede verse, no se encuentran cantidades significativas de agua en la muestra, como delata la ausencia de los modos de vibración típicos de este compuesto en torno a 3800 cm^{-1} . En la figura **figura 3.8.b)** se muestran en detalle las bandas de absorción correspondientes a una muestra BC_4N , tomados a 2, 24, 48 y 96 h después de su depósito. Se estimó en dos horas al tiempo transcurrido entre la finalización del depósito y la primera medida, que incluye el enfriamiento en vacío de todo el sistema de depósito y la ruptura de dicho vacío. Los espectros están normalizados a la señal del silicio (610 cm^{-1}) y eliminadas las diferencias en la línea base. Pueden observarse varios cambios en el espectro IR. En primer lugar, las deformaciones fuera del plano (δ_{oop}) [37] de las estructuras hexagonales (733 cm^{-1}) ganan en intensidad con el tiempo lo que indica que aumenta el orden hexagonal con el tiempo. En torno a 1300 cm^{-1} se encuentra la señal correspondiente a las vibraciones en el plano (ν_{ip}) de los anillos hexagonales. Esta banda, no solo aumenta en intensidad sino que además se desplaza en energía desde 1298 cm^{-1} hasta 1355 cm^{-1} (**figura 3.8 c)**). La anchura a mitad de máximo también aumenta con el tiempo pasando de 313 a 352 cm^{-1} . En la literatura [38][39] se sitúa este modo de vibración para el h-BN en 1380 cm^{-1} y asigna los desplazamientos a menor energía como pérdidas del orden cristalino. Por tanto, el desplazamiento que hemos observado en nuestras muestras es indicativo de un aumento de la rigidez dentro del plano (002) posiblemente debido a la recombinación de defectos producidos durante la síntesis pasando de una estructura desordenada a otra con mayor orden y rigidez. El modo de vibración a 1150 cm^{-1} no varía ni en intensidad ni en posición con el tiempo.

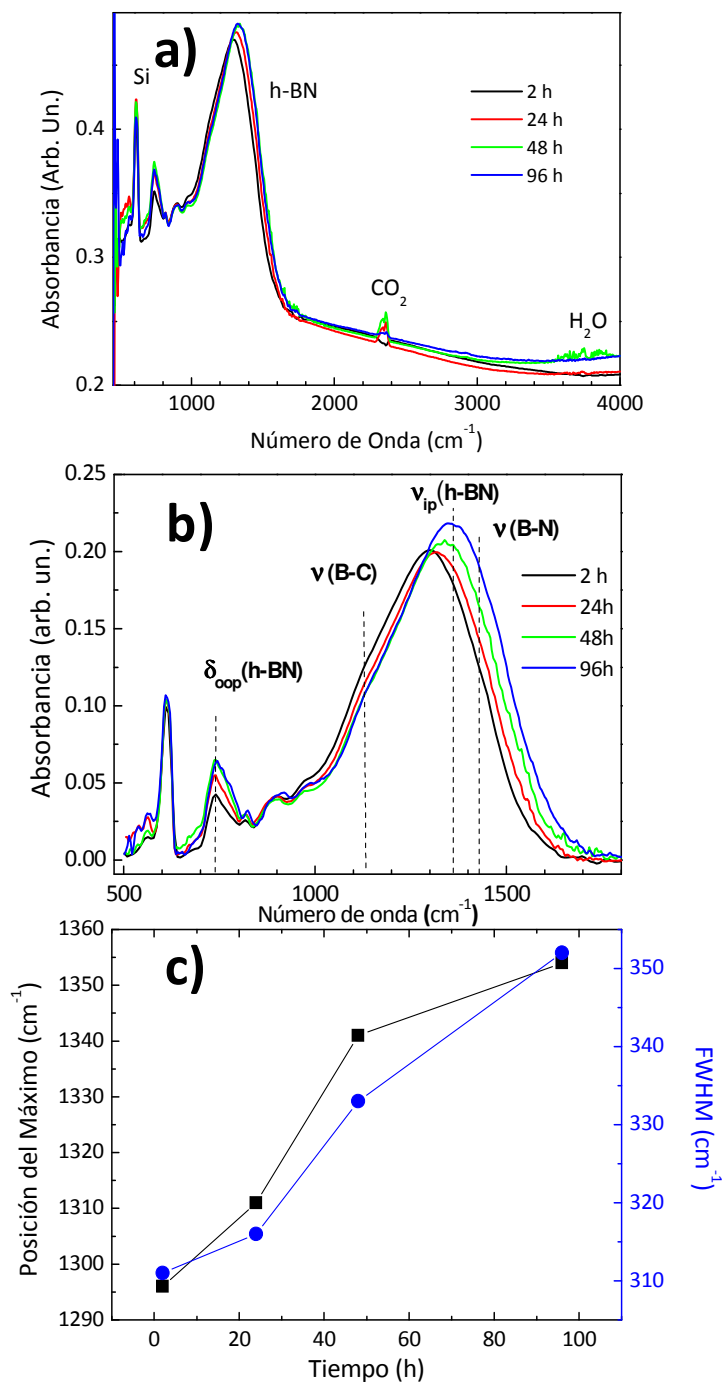


Figura 3.8. a) Espectro IR de una muestra BC₄N tomado a diferentes tiempos después de ser depositada y **b)** variación de la posición de la vibración.

Proponemos 3 posibles mecanismos de compensación de defectos:

El primero se basa en la incorporación del nitrógeno ocluido durante la síntesis dentro de la estructura. En la **figura 3.9** se muestra el espectro XANES tomado en el borde B(1s) de una muestra BC₄N. Las señales marcadas en la figura denotan la presencia de nitrógeno molecular en la muestra. Estas señales aparecen a energías de enlace de 400.95, 401.15 y 401.35 eV respectivamente [40] y son habituales en compuestos BCN crecidos por IBAD. Este mecanismo implica la ruptura de la molécula de N₂ para que los átomos de N se fijen a la estructura. Si bien es cierto que la molécula de nitrógeno tiende a ser inerte, en este caso estaría reaccionando con centros especialmente reactivos como pueden ser pares electrónicos libres o radicales libres. Las señales detectadas por XANES corresponderían a nitrógeno molecular remanente después del curado.

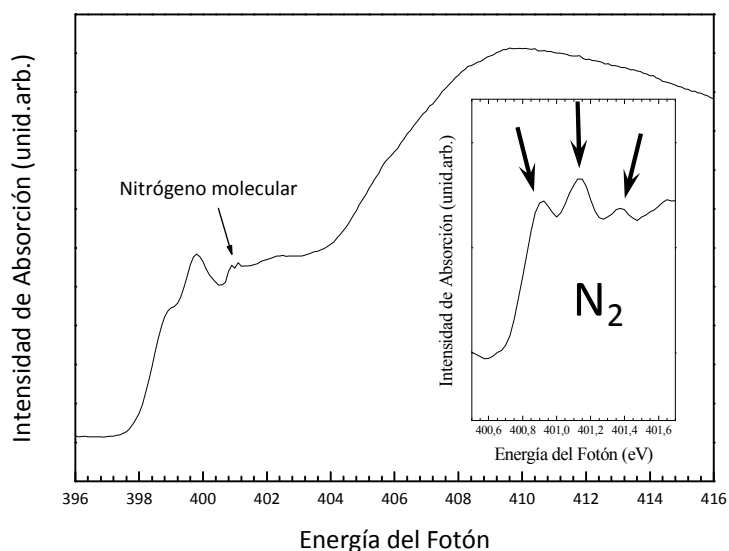


Figura 3.9. Espectro XANES en el borde N(1s) tomado en una lámina delgada BC₄N. En la ampliación se muestran las señales típicas del nitrógeno molecular.

El segundo mecanismo consiste en la saturación de radicales libres asociados a defectos, con grupos OH y átomos de oxígeno provenientes de la atmósfera, bien con puentes “tipo-éter” (X-O-Y; para X, Y = B, C o N) o OH. Este

proceso supone un aumento en la cantidad de oxígeno en volumen, cosa que no se observa ni por EELS (**figura 3.1**) ni por RBS (**figura 2.23**) ni por EDS ni por GDOES.

El tercer mecanismo se basa en la reordenación de enlaces para compensar los defectos dentro de las capas sin intermediación de átomos ajenos a la estructura. A la vista de las debilidades de los otros dos mecanismos propuestos anteriormente, esta tercera opción se muestra más razonable a pesar de que no tenemos evidencias experimentales. Este punto se mantiene en estudio.

Conclusiones

Se han establecido relaciones entre el contenido en carbono de la serie BC_xN y su estructura a escala nanométrica. Pueden diferenciarse tres regiones en esta línea de composición. La primera, con $x < 1$, donde las muestras presentan una estructura principalmente hexagonal. La segunda ($1 < x < 4$) donde los planos existen pero de una manera profundamente deformada y entrecruzados entre sí en una estructura *fullerene-like*. Y una tercera ($x > 4$) donde no se aprecia ningún tipo de ordenamiento cristalino. No se observó segregación composicional a nivel nanométrico.

Igualmente, se pudo correlacionar la estructura con las propiedades mecánicas. A medida que se pierde el orden cristalino, aumentan tanto la dureza como el módulo elástico, obteniéndose valores de $H = 17$ GPa y $E = 170$ GPa para $x = 4$.

Las muestras con alto contenido de carbono han mostrado una evolución temporal tanto en sus propiedades mecánicas como en sus señas espectroscópicas. Estos cambios en las propiedades se producen en paralelo a un aumento en la rigidez de los planos basales como se observó mediante espectroscopía IR.

Bibliografía

- [1] I. Jiménez, R. Torres, R. Gago, I. Caretti, and J.M. Albella, "A review of monolithic and multilayer coatings within the boron-carbon-nitrogen system by ion beam assisted deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 26, 2012.
- [2] O. Kurakevych, "Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B-C-N-O system: from diamond to the latest results (a Review)," *Journal of Superhard Materials*, vol. 31, Jun. 2009, pp. 139-157.
- [3] M. Kawaguchi, "Syntheses and Structures of New Graphite-like Materials of Composition BCN(H) and BC₃N (H)," *Chem. Mat*, vol. 4756, 1996, pp. 1197-1201.
- [4] Y. Khin, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures Lecture notes in nanoscale science and technology*, London: Springer, 2009.
- [5] J. Yu and E.G. Wang, "B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures," *Physics*, 2009, pp. 195-221.
- [6] R.B. Kaner, "Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure," *Mat Res Bull*, vol. 22, 1987, pp. 399-404.
- [7] Y. Chen, J.C. Barnard, and R.E. Palmer, "Indirect Band Gap of Light-Emitting BC₂N," *Physical Review Letters*, vol. 1, 1999, pp. 20-22.
- [8] T. Thamm, K. Korner, W. Bohne, E. Strub, J. Rohrich, S. Stockel, and G. Marx, "Characterization of PECVD boron carbonitride layers," *Applied Surface Science*, vol. 252, Sep. 2005, pp. 223-226.
- [9] V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, and D.C. Rubie, "Synthesis of superhard cubic BC₂N," *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, p. 1385.
- [10] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, S. Westermeyr, M. Scheib, P. Becker, H. Oechsner, G. Dollinger, and A. Bergmaier, "A Phase separation in magnetron sputtered superhard BCN thin films B₄C," *Diamond and Related Materials*, vol. 7, 1998, pp. 839-844.
- [11] R. Gago, I. Jiménez, F. Agulló-Rueda, J.M. Albella, Z. Czigány, and L. Hultman, "Transition from amorphous boron carbide to hexagonal boron carbon nitride

- thin films induced by nitrogen ion assistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, p. 5177.
- [12] V. Linss, "Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B₂C₃N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 467, Nov. 2004, pp. 76-87.
- [13] K. Yuge, "Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 79, Apr. 2009, pp. 144109 1-6.
- [14] S. Ulrich, A. Kratzsch, H. Leiste, M. Stu, P. Schloßmacher, H. Holleck, J. Binder, D. Schild, S. Westermeyer, P. Becker, and H. Oechsner, "Variation of carbon concentration , ion energy , and ion current density of magnetron-sputtered boron carbonitride films," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 119, 1999, pp. 742-750.
- [15] D. Sauter, M. Weinmann, F. Berger, P. Lamparter, K. Muller, and F. Aldinger, "Chemical Synthesis and Characterization of Flaky h-BCN at High Pressure and High Temperature," *Chem Mat*, vol. 14, 2002, pp. 1088-1091.
- [16] I. Caretti, "Síntesis y caracterización de recubrimientos BC_xN_y para aplicaciones tribológicas. Tesis Doctoral," Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [17] H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [18] K. Suenaga, "Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon," *Science*, vol. 278, Oct. 1997, pp. 653-655.
- [19] A. Vinu, M. Terrones, D. Golberg, S. Hishita, K. Ariga, and T. Mori, "Self-assembly of optical molecules with supramolecular concepts.," *Chem Mat*, vol. 17, May. 2005, pp. 1950-1966.
- [20] Egerton. R.F, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electronic Microscope*, New York: Plenum Press, 1996.
- [21] C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Material Science*, New York: Plenum Press, 1996.
- [22] I. Caretti, J. Albella, and I. Jimenez, "Friction and wear of amorphous BC₄N coatings under different atmospheres," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, Apr. 2007, pp. 1445-1449.

- [23] I. Caretti, N. Fanegas, Z. Martín, R. Torres, and I. Jiménez, "X-ray emission by electron impact as a surface characterization tool for the light elements B, C, N and O: sensitivity factors and effective attenuation length," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, 2010, p. 150.
- [24] "Digital Micrograph 3.10.0 for GMS 5.0. Gatan Inc 1996-2003. Pleasanton, CA," vol. 123.
- [25] I. Caretti, I. Jimenez, R. Gago, D. Caceres, B. Abendroth, and J.M. Albella, "Tribological properties of ternary BCN films with controlled composition and bonding structure," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, Aug. 2004, pp. 1532-1537.
- [26] A. Furlan, "Fullerene-like CN x and CP x Thin Films ; Synthesis , Modeling , and Applications. Doctoral Thesis," Linköping University, 2009.
- [27] N. Hellgren, T. Berling, G. Gueorguiev, M. Johansson, S. Stafstrom, and L. Hultman, "Fullerene-like BCN thin films: a computational and experimental study," *Materials Science and Engineering B*, vol. 113, Nov. 2004, pp. 242-247.
- [28] W. Fukarek, O. Kruse, A. Kolitsch, and W. Mo, "Investigations on the structure of boron nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 309, 1997, pp. 38-41.
- [29] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, A. Climent-Font, D. Cáceres, I. Vergara, J.C. Banks, B.L. Doyle, and L.J. Terminello, "Bonding and hardness in nonhydrogenated carbon films with moderate sp³ content," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, 2000, p. 8174.
- [30] I. Caretti, R. Torres, R. Gago, A.R. Landa-Cánovas, and I. Jiménez, "Effect of Carbon Incorporation on the Microstructure of BC_xN (x=0.25, 1, and 4) Ternary Solid Solutions Studied by Transmission Electron Microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 22, Mar. 2010, pp. 1949-1951.
- [31] I. Caretti and I. Jiménez, "Point defects in hexagonal BN, BC₃ and BC_xN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, 2011, p. 023511.
- [32] R. Gago, "X-Ray absorption studies of cubic boron-carbon-nitrogen films grown by ion beam assisted evaporation," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, Jul. 2001, pp. 1165-1169.

- [33] R. Gago, I. Jiménez, I. García, and J. Albella, "Growth and characterisation of boron-carbon-nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation," *Vacuum*, vol. 64, Jan. 2002, pp. 199-204.
- [34] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mat. Res.*, vol. 7, 1992.
- [35] X. Jiang, J. Zhao, and X. Jiang, "Correlation between hardness and elastic moduli of the covalent crystals," *Computational Materials Science*, vol. 50, May. 2011, pp. 2287-2290.
- [36] R. Gago, G. Abrasonis, I. Jiménez, and W. Möller, *Growth mechanisms and structure of fullerene-like carbon- based thin films : superelastic materials for tribological applications*, New York: Nova Science Publishers Inc., 2007.
- [37] D.P. Yang and Y.A. Li et al, "Chemical syntesis and characterization of flacky h-BCN at high pressure and high temperature," *Cin Phys Lett*, vol. 24, 2007, pp. 1088-1091.
- [38] S. Stöckel, K. Weise, T. Thamm, K.-U. Körner, D. Dietrich, and G. Marx, "Comparative investigations of structure and properties of BCN coatings deposited by thermal and plasma-enhanced CVD.," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 375, Apr. 2003, pp. 884-90.
- [39] V. Linss, I. Hermann, N. Schwarzer, U. Kreissig, and F. Richter, "Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B – C – N," *Surface and Coatings Technology*, vol. 164, 2003, pp. 220-226.
- [40] C. Morant, R. Torres, I. Jimenez, J.M. Sanz, and E. Elizalde, "Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Atomic Force Microscopy , X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy," *Carbon Nanotubes*, vol. 8, 2008, pp. 1-6.

4. Preparación de nanopartículas de BCN por molienda mecánica

4.1. Introducción.

Uno de los objetivos actuales en la ciencia de materiales es la obtención de partículas nanométricas con tamaño y estructura controlada, ya que el incremento de la relación superficie/volumen hace que las propiedades superficiales se vuelvan más importantes. Igualmente, el interés en estas partículas proviene del hecho de poder utilizarlas como agentes coloidales en pinturas, como precursores de cerámicas sinterizadas o como elementos de inclusión en composites, tanto en volumen como en láminas delgadas, sumando sus propiedades a la matriz donde se incorporan. Puesto que muchos materiales carbonosos, como es el BC_xN , presentan buenas propiedades mecánicas [1,2], la preparación de nanopartículas de BC_xN es interesante ya que podrían contribuir a aumentar la resistencia al desgaste de recubrimientos tribológicos o pinturas protectoras. En este capítulo se va a tratar la síntesis de nanopartículas BC_xN y su caracterización estructural. Al

igual que en el caso de las láminas delgadas monolíticas, se eligió la línea de composición BC_xN , ya que a priori es la de mayor estabilidad por la sustitución de pares C-C por el par isoelectrónico B-N [3].

4.2. Síntesis por molienda mecánica.

Se prepararon dos series de muestras con composiciones nominales BCN, BC_2N y BC_4N por molienda mecánica durante 20 y 70 horas. Para conseguir las composiciones buscadas se mezclaron las cantidades estequiométricas de polvo micrométrico h-BN (99%, 1 μm . Sigma-Aldrich) y h-C (99,9%, < 5 μm . Sigma-Aldrich). Se utilizaron viales de acero de 10 cm de altura por 10 cm de diámetro y bolas de acero de 1 cm de diámetro, empleando una relación polvo/bolas de 1:10. Los viales se expusieron a flujo de argón y se sellaron. La molienda se llevó a cabo a 800 rpm [4].

El material resultante se caracterizó para determinar su morfología y tamaño de partícula, así como la composición y formación de nuevas fases binarias o ternarias. En la **figura 4.1** se muestra una imagen SEM del producto obtenido correspondiente a la composición nominal BCN. La muestra presenta un aspecto de agregado de partículas a varias escalas, donde al ampliar los aparentes granos de varias micras de tamaño, puede apreciarse que están compuestos por granos cuasi-esféricos mucho menores con un tamaño comprendido entre 30 y 100 nm, con un valor medio de 60 nm. Se obtuvieron resultados similares para el resto de muestras de las series correspondientes a 20 y 70 horas de molienda sin diferencias apreciable tanto en forma como en tamaño. Nótese que no se preparó la muestra BC_4N a 70 horas debido a problemas con el equipo.

Como primera aproximación al estudio de la composición y estructura de estos granos, se pretendió elucidar su orden cristalino y tamaño de dominio. Para ello se recogieron los diagramas de difracción de los productos de la molienda. Ha de decirse que tamaño de dominio cristalino y tamaño de grano son dos conceptos distintos, los cuales coinciden únicamente en caso de

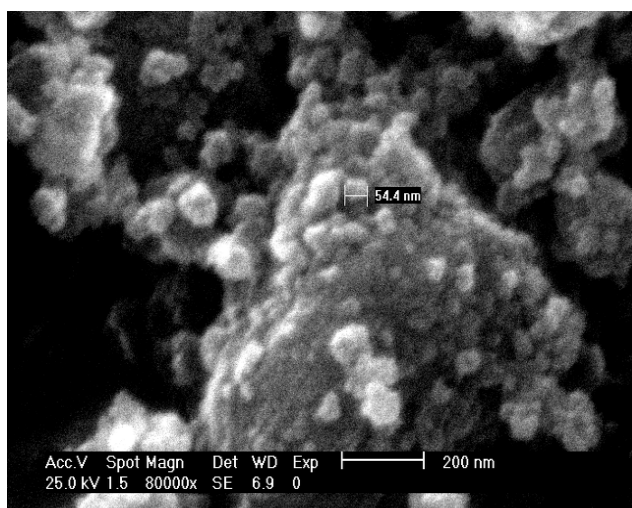


Figura 4.1. Imagen de SEM de una muestra BCN. Puede observarse que el material resultante está formado por granos de entre 30 y 100 nm de diámetro.

un monocristal, donde los átomos que forman el grano mantendrían un orden que se repite a lo largo de todo el grano. El caso opuesto sería el de un sólido amorfo donde no existiría dominio cristalino alguno.

La **figura 4.2** muestra los diagramas de difracción de los precursores microcristalinos (grafito y h-BN) y de los polvos obtenidos tras la molienda durante 20 h, tanto de los precursores individuales como de la molienda conjunta de ambos (BCN, BC_2N , BC_4N). Se observa que no han aparecido nuevas fases cristalinas. Sin embargo, los picos correspondientes a la fase hexagonal se muestran muy ensanchados como consecuencia de la reducción del tamaño de los dominios cristalinos. Los máximos (002) centrados en 26.6° son perfectamente detectables, lo que indica que la estructura de las muestras es principalmente hexagonal. Las anchuras correspondientes a la molienda de los materiales de referencia se corresponden a través de la formula de Scherrer [5] con dominios hexagonales de 3.0 nm de diámetro para el h-C y 3.9 nm h-BN. Además, estas muestras presentan una segunda componente del máximo (002) con una anchura de 0.2° correspondiente a dominios

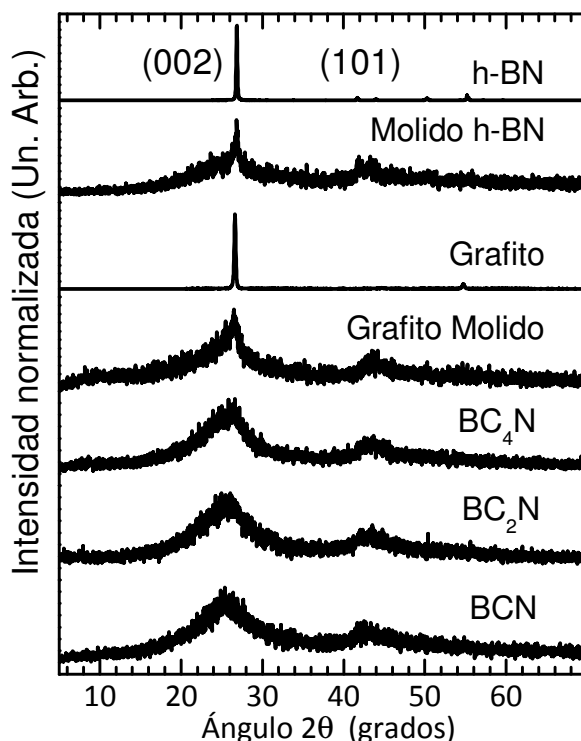


Figura 4.2. Diagramas de difracción de los polvos nanométricos BC_xN de la serie preparada a 20 horas. Se incluyen los diagramas correspondientes a las referencias de grafito y h-BN molidos y sin moler.

micrométricos sin moler. Para el caso de la molienda conjunta de h-C y h-BN, la situación es bastante diferente.

Como se puede ver, las anchuras de los picos de difracción son considerablemente mayores que las obtenidas por molienda individual, lo que indica que se está produciendo un proceso adicional a la molienda, que favorece la disminución del tamaño de los dominios cristalinos, en nuestro caso la reacción entre C y BN. Además, la segunda componente correspondiente a dominios micrométricos observada en las referencias no se observa en el caso de las muestras BC_xN . Atendiendo a la composición de cada muestra, puede verse que el aumento en la cantidad de carbono supone un aumento del tamaño de dominio, variando de 1.3 nm para BCN, a 1.5 nm para BC_2N y 1.6 para BC_4N . Puesto que la disminución del tamaño de dominio

respecto a las referencias puras se ha atribuido a reacción entre h-C y h-BN, puede considerarse que las muestras con mayor contenido en carbono presentan el exceso de éste de una manera segregada y con un menor grado de molienda, lo que contribuye a estrechar la señal. En este caso puede decirse que el exceso de carbono se comporta de manera similar al carbono molido independientemente.

En la **figura 4.3** se muestran las anchuras (FWHM) del pico de difracción correspondiente a los planos (002) de la estructura hexagonal ($2\Theta = 26.5^\circ$). Estas anchuras son relacionables con los tamaños de dominio cristalino a través de la fórmula de Scherrer [5], y éstos a su vez con la eficiencia de la molienda. Es decir, para idénticas condiciones, un pico de difracción más ancho significa una molienda más eficiente, ya que ha reducido los cristales a dominios más pequeños. Los datos se comparan con referencias puras de grafito y nitruro de boro hexagonal molidas durante los mismos tiempos. Igualmente, se comparan con los datos obtenidos por Huang et al de FWHM para diferentes tiempos, en condiciones similares a las usadas en este trabajo. [6,7]. Como se puede observar en la figura, las referencias de h-C y h-BN molidas durante 20 horas se ajustan bien a los referencias de Huang et al, lo que nos dice que el proceso de molienda es bastante reproducible.

Atendiendo a la serie molida durante 70 horas, puede verse que el h-C, una vez más se ajusta a los valores publicados por Huang, reduciendo considerablemente su tamaño de dominio de 3.0 nm para 20 horas a 1.43 nm para 70 horas.

La muestra de h-BN, reduce mucho tu tamaño de dominio con el tiempo de molienda, presentando una anchura de máximo muy elevada, que se corresponde con un dominio de 1.2 nm. Las muestras BC_xN presentan otra vez anchuras del pico de difracción mayores que en caso del carbono puro, tanto mayor cuanto menor es el contenido en carbono. Sin embargo, esta vez la diferencia no es tan sustancial como en el caso de la serie molida 20 horas.

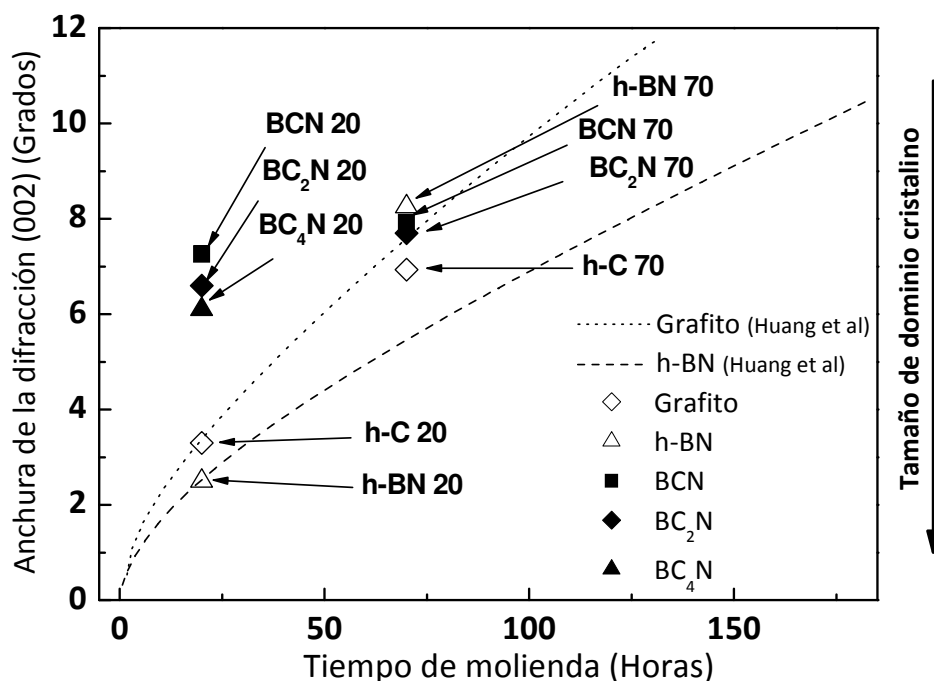


Figura 4.3. Anchura de los máximos de difracción de las muestras nano-BC_xN junto con las referencias individuales obtenidas por Huang et al para grafito (.....) y h-BN (-----).

De hecho, comparando las muestras BC_xN molidas a 20 y 70 horas, el aumento de la anchura de la señal no es superior a 1°. Traducido en tamaños de dominio, la muestra BCN disminuye de 1.36 nm a 1.25 nm mientras que la muestra BC₂N disminuye de 1.5 a 1.3 nm.

Como conclusiones generales puede decirse que la molienda reactiva produce partículas de menor dominio cristalino que la molienda no reactiva. Para tiempos cortos de molienda este efecto es más acusado ya que en tiempos largos se produce una saturación en el avance de la reacción mientras que los compuestos individuales continúan reduciendo tamaño progresivamente.

Dado que la reactividad de los precursores tiene un efecto en el tamaño de dominio es esperable la aparición de nuevos productos de

reacción. Para confirmarlo se obtuvieron los espectros XANES de las muestras en los bordes 1s del boro, carbono y oxígeno, los cuales se muestran a continuación en la **figura 4.4**.

El espectro correspondiente al borde B(1s) muestra 4 picos π^* estrechos a 192.0 eV, 192.6 eV, 193.3 eV y 194.0 eV, característicos de una estructura tipo h-BN con una gran fracción de vacantes de nitrógeno [8] que se decoran con oxígeno [9]. El pico a 192 eV se corresponde con entornos de h-BN sin defectos de coordinación, mientras que los otros tres están relacionados con diferente número de vacantes en la primera esfera de coordinación. Se puede estimar la fracción de vacantes de nitrógeno a partir de la intensidad relativa de los picos [8]. En nuestro caso este valor oscila entre 25 % y 35 % para todos los nanopulvos. Todos estos picos aparecen bien resueltos, lo que indica que la estructura hexagonal se preserva bien definida a pesar de la gran cantidad de defectos presentes en el material, al contrario de lo que podría observarse en muestras con mayor grado de amorfización[10]. Respecto a los estados σ^* , el h-BN de referencia muestra el umbral de absorción a 197.3 eV mientras que la referencia c-BN lo presenta a 194.0 eV. Los espectros de todos los polvos muestran cierta intensidad entre 197 y 194 eV, lo que se interpreta como cierta fracción de átomos de boro en coordinación tetraédrica (hibridación sp^3). De cualquier modo, un borde σ^* bien definido correspondiente a estados sp^3 aparece únicamente con porcentajes de átomos sp^3 por encima del 30% [11], lo cual no se observa aquí confirmando que la estructura es en nuestro caso mayoritariamente hexagonal.

Atendiendo a los espectros correspondientes al borde C(1s) de los polvos de BCN, estos muestran una señal significativa en la zona π^*

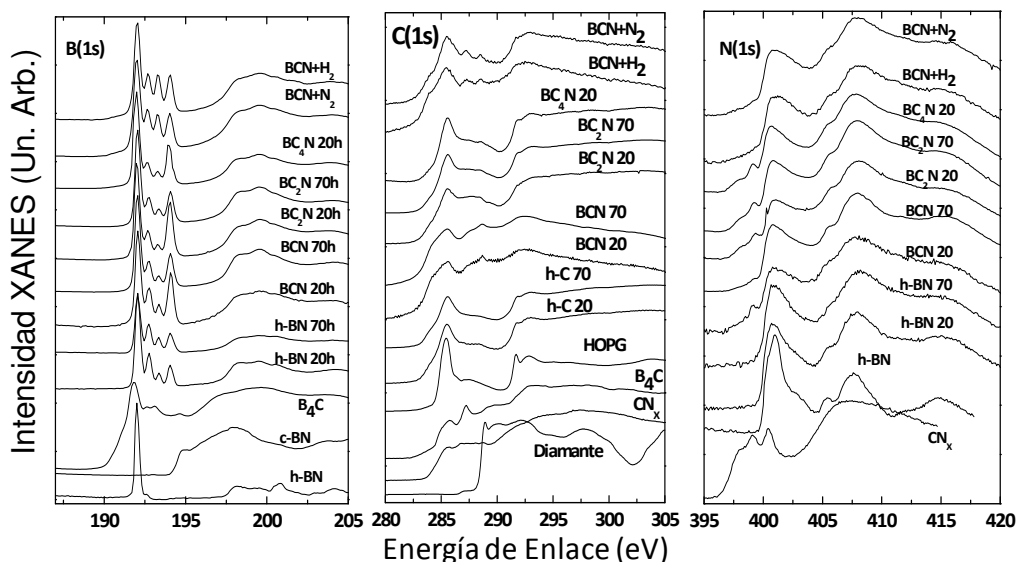


Figura 4.4. Espectros XANES obtenidos en los bordes de absorción de B(1s), C(1s) y N(1s) para las muestras BC_xN y referencias.

comprendida entre 285-290 eV. Esta señal está compuesta por varios picos no resueltos indicativo de múltiples entornos de enlace distintos, a diferencia de la referencia de grafito, que presenta un pico π^* bien definido a 285.4 eV. Para el BCN puede identificarse un pico resuelto a 288.5 eV, que es característico de carbono substitucional dentro de planos hexagonales de BN[12][13]. Esta señal es mucho menos identificable en las muestras BC_2N y BC_4N porque la señal del grafito segregado enmascara los indicios de entorno B-C-N. Al observar muestras de BCN tratadas a 400°C en presencia de N_2 y H_2 , este pico a 288.5 eV se hace más pronunciado y además aparece otro pico a 287.3 eV también asignado entornos BCN[12][13], lo que nos indica que se están estabilizando ciertas fases por tratamiento térmico. Esto concuerda con la aparición de cierta intensidad a energías inferiores a la de la componente π^* en el borde del boro (192.0 eV) característica de entornos $B_xC_{(1-x)}$ [14] y ternarios BCN [9].

Finalmente, los espectros correspondientes al borde N (1s) presentan dos picos π^* , a 398 y 399 eV, aparte de la señal de h-BN. Estos picos coinciden

con los picos de baja energía de la referencia de CN_x , lo que indica que el nitrógeno no solo está enlazado a B en entornos BN, sino que además se han formado estructuras hexagonales tipo CN_x .

Como resumen puede decirse que los resultados de XANES indican que se produce cierto mezclado atómico de B, C y N dentro de los planos hexagonales (002) de la estructura y que los nanopolvos de BC_xN no son un mero apilamiento alterno de planos de h-C y h-BN como se ha sugerido en otros trabajos de síntesis por molienda mecánica[15].

La composición global de una muestra puede obtenerse a partir de la relación de las intensidades de las señales XANES de cada uno de los bordes normalizada al factor de sensibilidad de cada uno de los elementos obtenidas a partir de las señales de muestras patrón (h-BN, B_4C y B_2O_3 en nuestro caso). En la **figura 4.5** se muestran los espectros globales de las muestras BC_xN en la región de energías que comprende los bordes B(1s), C(1s), N(1s) y O(1s). Como puede verse, las intensidades relativas de los bordes de boro y nitrógeno se mantienen prácticamente iguales mientras que el carbono incrementa su intensidad en las muestras en las que se espera mayor cantidad de este elemento. Además se puede apreciar la presencia de oxígeno en cantidades significativas evidenciado por la presencia del borde O(1s) bien definido. A partir de estas intensidades se calcularon las composiciones atómicas que se muestran en la **tabla 4.1**.

Las composiciones globales de las muestras se aproximan en gran medida a las composiciones nominales, en lo que respecta al boro carbono y nitrógeno, lo que significa que no se han producido especies volátiles durante el proceso de molienda. Esto podría ocurrir ya que los elementos B, C y N habitualmente forman moléculas gaseosas cuando se combinan entre ellos o con los elementos presentes en la atmósfera, por lo general óxidos o hidruros. Sin embargo, la presencia de oxígeno en cantidades comparables a las del

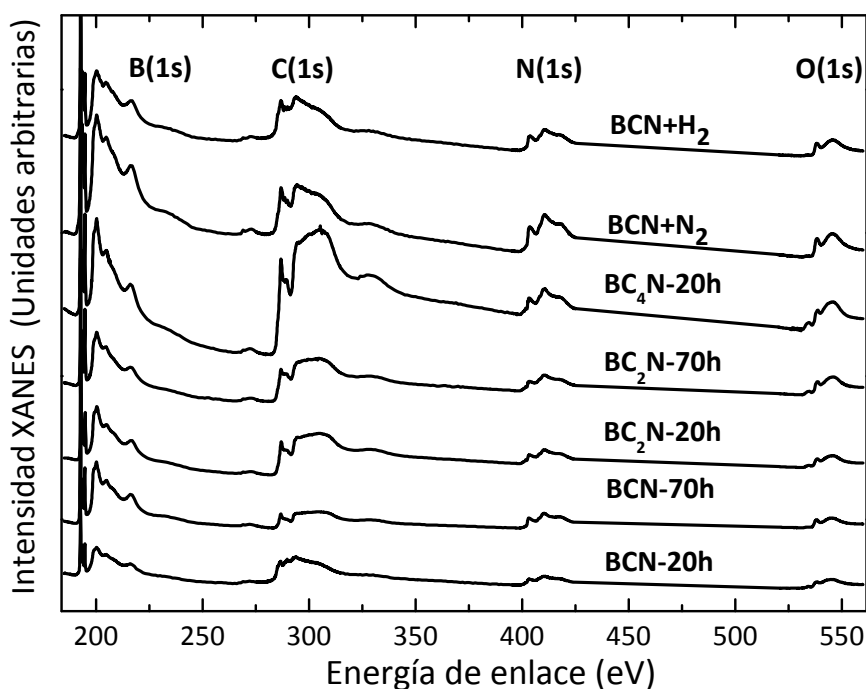


Figura 4.5. Espectros XANES de las muestras BC_xN . Se muestran conjuntamente los bordes B(1s), C(1s), N(1s) y O(1s).

resto de elementos indica que ha habido incorporación de O_2 procedente de la atmósfera, después del proceso de molienda. En el capítulo 3 se vio como en las láminas delgadas el oxígeno se encontraba presente únicamente en la

Composición Nominal	Composición XANES
BCN-20h	$BC_{1.06}N_{1.1}O_{1.12}$
BC_2N -20h	$BC_{1.83}N_{0.9}O_{0.9}$
BC_4N -20h	$BC_{3.8}N_{0.97}O_{1.28}$
BCN-70h	$BC_{0.94}N_{1.02}O_{1.08}$
BC_2N -70h	$BC_{1.94}N_{1.1}O_{1.1}$
$BCN+N_2$	$BC_{0.96}N_{1.09}O_{1.1}$
$BCN+N_2$	$BC_{0.97}N_{1.05}O_{1.06}$

Tabla 4.1. Composiciones de los polvos BC_xN calculadas a partir de los espectros XANES.

superficie. Puesto que la superficie específica de los nanopulvos es mucho mayor, el papel del oxígeno es mucho más importante. Por tanto, clarificar la incorporación de oxígeno en los nanopulvos nos será de ayuda para entender los procesos observados en lámina delgada.

Para confirmar la composición global de las muestras y determinar otros elementos se cuantificaron mediante análisis elemental CNHS. Los valores obtenidos en porcentajes atómicos se muestran en la **tabla 4.2**. Los valores se dan como % en peso de cada elemento, excepto la suma de boro y oxígeno que se obtiene como la diferencia hasta completar el 100% (Puede suponerse que no hay otros elementos mayoritarios). Puesto que por XANES se demostró que se conserva la proporción 1:1 de B y N es posible calcular las proporciones de boro y oxígeno. Las composiciones completas están dadas en la columna final.

	%C	%N	%H	%(B+O)	Composición	
BCN-20h	25.7	28.7	0.3	45.2	Si nB=nN, O=23.3%	BC _{1.05} NO _{0.7} H _{0.17}
BC₂N-20h	30.3	17.8	1.9	50.0	Si nB=nN, O=36.3%	BC _{1.99} NO _{1.76} H _{1.55}
BC₄N-20h	49.1	13.5	1.3	36.1	Si nB=nN, O=25.6%	BC _{4.27} NO _{1.66} H _{1.43}
BCN-70h	26.4	28.4	2.7	51.4	Si nB=nN, O=22.5%	BC _{1.08} NO _{0.62} H _{1.34}
BC₂N-70h	38.3	22.1	2.1	44.3	Si nB=nN, O=20.6%	BC _{2.05} NO _{0.78} H _{1.32}

Tabla 4.2. Composiciones relativas en % en peso obtenidas por análisis elemental. Las composiciones atómicas están dadas en la columna final suponiendo que se con C/N=1.

Por otro lado, ha de notarse la importante incorporación de oxígeno e hidrógeno en proporciones del mismo orden a la del resto de componentes. La relación H/O es de aproximadamente 1 para las muestras de la serie 20, (con excepción de la muestra BCN) y de aproximadamente 2 para la serie 70. Proporciones similares de incorporación de H y O se han medido en compuestos BCN sintetizados por otros métodos [16]. Parte de la incorporación de oxígeno está ligada al proceso de decoración de las vacantes

de N en BN, que en lámina delgada solo tiene lugar en la superficie de la muestra, mientras que en nanopolvos tiene lugar en toda la muestra. Nótese que en el capítulo 3, los espectros XANES de B(1s) mostraban la decoración de vacantes mientras que los espectros EELS no mostraban presencia de oxígeno.

Otra contribución de oxígeno en las muestras es la debida al agua adsorbida debido al carácter higroscópico del h-BN y sus fases BCN relacionadas, lo que explica la presencia de hidrógeno.

Para obtener información complementaria de la composición se obtuvieron los espectros EELS en un TEM. En la **figura 4.6** se observa la presencia de oxígeno a diferencia de lo que sucedió al examinar por EELS las láminas delgadas depositadas por IBAD (figura 3.1). Este elemento entra a través de los defectos típicos de los compuestos BCN pero se hace más evidente en un material con la superficie específica del nanopolvo. En la **tabla**

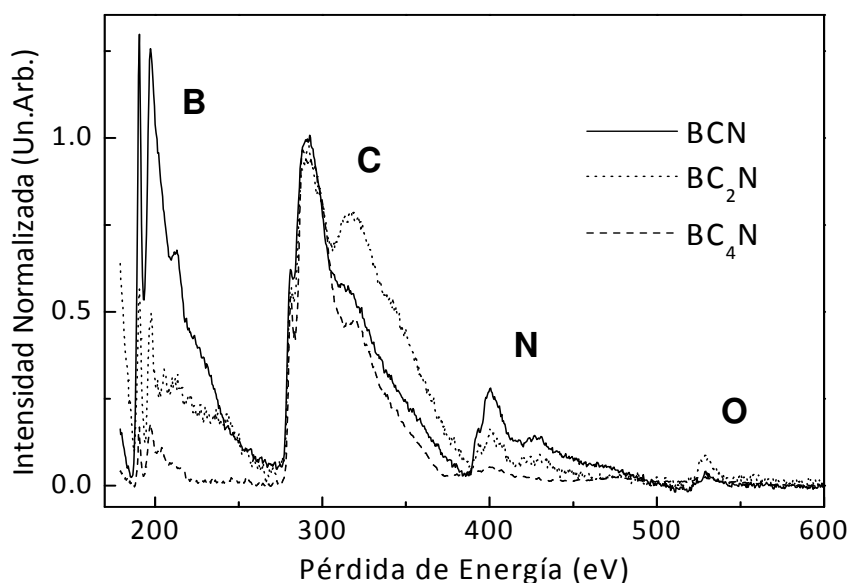


Figura 4.6. Espectros EELS de las muestras BC_xN .

4.3 se muestran las composiciones atómicas obtenidas por EELS de las muestras de la serie 20. A la vista de los resultados, puede decirse que en

general se conservan las composiciones nominales buscadas durante la síntesis, en concreto la proporción $B/N \approx 1$. Sin embargo, atendiendo a las evidentes desviaciones, principalmente del carbono, ha de decirse que éstas se atribuyen a carácter local del EELS como técnica de análisis. Puesto que el haz de electrones tiene un radio de análisis de en torno a 2.5 nm, las desviaciones en la proporción de carbono se atribuyen a una segregación de este a una escala al menos del mismo tamaño de la sonda.

Composición Nominal	Composición XANES
BCN-20h	$BC_{0.98}N_{1.02}O_{1.08}$
BC_2N -20h	$BC_{2.4}N_{0.8}O_3$
BC_4N -20h	$BC_{6.1}N_{1.2}O_{2.2}$

Figura 4.3. Composiciones medias de las muestras BC_xN obtenidas por EELS.

Para confirmar las diferencias composicionales a lo largo de una misma muestra, se obtuvieron una serie de espectros de dispersión de energía (XEDS) en la muestra BC_4N , utilizando una sonda de 0.25 nm proporcionada en un TEM. Se obtuvieron espectros en diferentes regiones de la muestra, los cuales se presentan en la **figura 4.7.a)**. A la derecha de cada espectro se muestra el valor estimado de X en la composición BC_xN . A pesar que la composición media obtenida por XANES y por análisis elemental está en torno a la nominal BC_4N , se detectaron regiones que varían su contenido de carbono desde una composición BC_2N hasta BC_8N .

En la parte **b)** de la figura se representan las intensidades de las señales de oxígeno frente a las intensidades de boro. Como se puede ver, existe cierta relación entre el número de átomos de boro y la incorporación de oxígeno. En la parte **c)** se muestra la intensidad de las señales de N frente a la intensidad de B. Existe una relación lineal entre las intensidades de ambos elementos lo que confirma la aproximación realizada en el cálculo de la composición por análisis elemental en la que se supuso que las cantidades de B y N eran iguales.

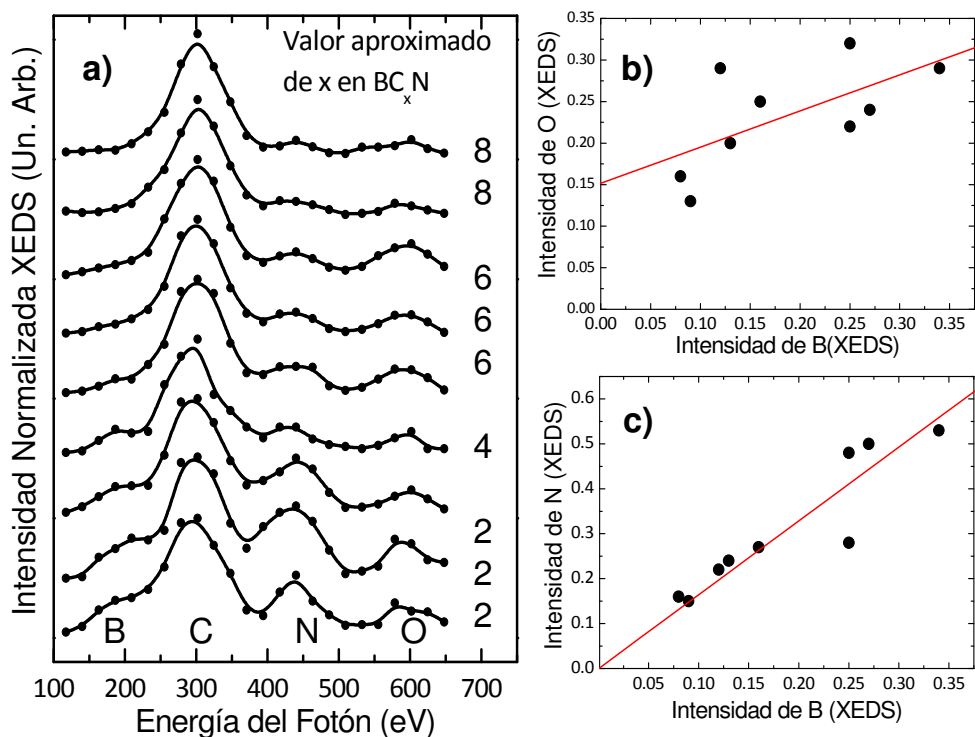


Figura 4.7.a). Espectros XEDS tomados en diferentes regiones de la muestra BC_4N . **b)** Intensidades de O frente a B. **c)** Intensidades de N frente a B.

Por tanto, puede concluirse, que si bien la composición general se conserva respecto de los productos de partida, con una incorporación adicional de O y H, y a pesar de haber demostrado la formación de un producto ternario BC_xN , la distribución de los átomos no es homogénea a lo largo de la muestra. Para confirmar esto se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión filtradas en energía (EFTEM) que se mostrarán y discutirán más adelante.

4.3. Análisis por microscopía TEM.

Hasta ahora se ha comprobado como la estructura principal de los nanopulvos de BCN es principalmente hexagonal, con una cantidad considerable de defectos y con cierto grado de intermezclado atómico dentro de los mismos planos basales. Para confirmar todo esto, así como para buscar información más detallada de nuestras muestras, se adquirieron imágenes TEM tanto de alta resolución como filtradas en energía. En la **figura 4.8** se muestran imágenes de HRTEM de cada una de las muestras de la serie molida durante 20 horas.

Observando en detalle las partículas de unos 60 nm de las que se compone la muestra, puede verse como éstas están compuestas por pequeños granos de entre 5 y 10 nm de diámetro y estos a su vez por dominios con orden hexagonal. Estos dominios están formados por planos (002) apilados con distancia interplanar que varía de 3.38 Å a 3.54 Å al disminuir el contenido en carbono. Este aumento de la distancia entre planos se ha asociado a la inclusión de átomos intersticiales entre planos hexagonales [17]. El tamaño de dominio observado por TEM está cerca del calculado por difracción de rayos x a través de la fórmula de Scherrer [18] que varía de entre 1.2 y 1.7 nm, mayor cuanto mayor es el contenido en carbono. Se ha estimado un error en los cálculos del tamaño de dominio a partir de la fórmula de Scherrer de hasta un 20% [19]. En este caso, los planos (002) se encuentran doblados y retorcidos entre sí dando una estructura conocida como “fullerene-like”[20]. Esto explica la cantidad de defectos observados por XANES, los cuales son necesarios para deformar la estructura de los planos.

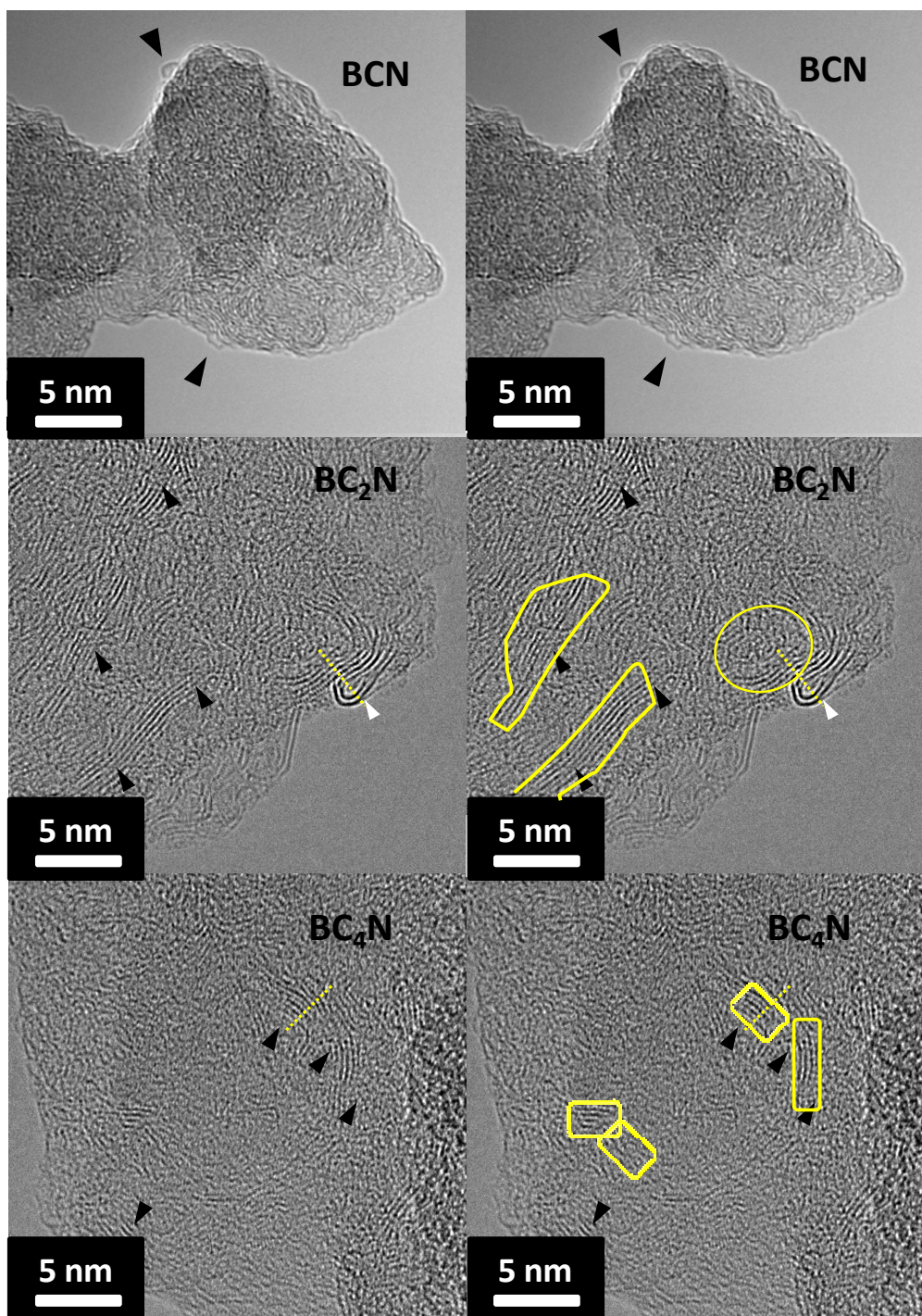


Figura 4.8. Imágenes de HRTEM de las muestras de nanopolvo de la serie 20. Los perfiles tomados a lo largo de las líneas amarillas se muestran en la figura 4.9.

A pesar de que la estructura es prácticamente gráfica a escala atómica, el ensanchamiento de las señales de difracción se debe a la disminución del tamaño de dominio así como a las desviaciones respecto a la estructura de referencia, en este caso la hexagonal. Existen zonas de la muestra que no proporcionan difracción alguna, ya sea porque el material es amorfo o por la presencia de “agujeros” (voids) entre planos sin orden de apilamiento. Estos agujeros serían la consecuencia del apilamiento aleatorio de planos hexagonales, de acuerdo con la descripción de los carbonos no grafitizables hecha por Franklin [21]. Por tanto, se confirman las observaciones realizadas por XRD y XANES donde se dijo que la estructura era principalmente hexagonal (hibridación sp^2) con una gran cantidad de defectos y una cierta participación de átomos en estado de hibridación sp^3 , que están relacionados con el plegamiento y entrecruzamiento de los planos.

Como se ve en las imágenes de la **figura 4.8**, a medida que el contenido de carbono aumenta, se hacen más evidentes los apilamientos de planos gráficos (marcados con punta de flecha negra), lo que es consistente con el estrechamiento de las señales de XRD. En la imagen correspondiente a la muestra BCN, se pueden observar planos individuales retorcidos sobre si mismos. De hecho, estos planos individuales pueden formar estructuras cerradas o “pseudo-fulerenos” detectables en el borde de la muestra (marcados con punta de flecha negra). En la muestra BC_2N estas estructuras curvadas son de mayor tamaño, produciendo una estructura conocida como “bucle de Frank” (Frank’s Loop) [22]. Estos bucles tienen un vórtice interior de alrededor de 1 nm de diámetro y puede considerarse un estado intermedio en la formación de una estructura totalmente cerrada [23], la cual puede apreciarse marcada con circunferencia amarilla. Asociado a estos bucles de Frank existe una dislocación de borde (en la posición exacta de la punta de flecha blanca) la cual está relacionada con tensiones en el plegamiento de las láminas apiladas. Las distancias interplanares varían desde 3.5 Å en las

regiones paralelas hasta 3.9 Å en la zona de máxima curvatura, en el interior del bucle (**figura 4.9.a**).

En el caso de la muestra BC₄N, la acumulación de planos apilados da una mayor resistencia al plegado, manteniéndose en dominios más o menos paralelos con distancias interplanares de 3.5 Å (**figura 4.9.b**).

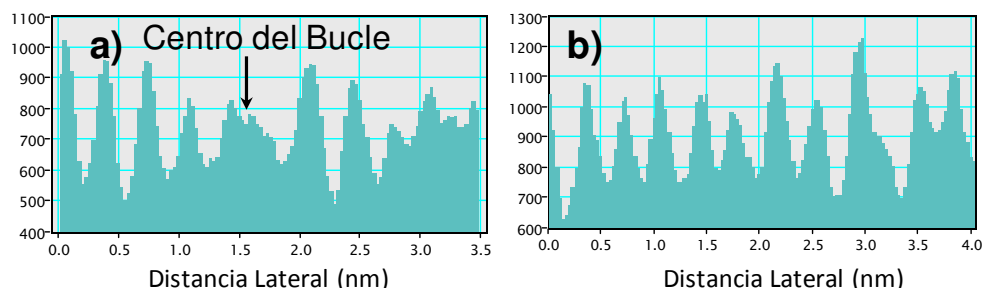


Figura 4.9. Perfiles de contraste **a)** a lo largo de un bucle de Frank y **b)** a lo largo de un dominio paralelo, correspondientes a las líneas amarillas de la figura 4.8.

En resumen, las imágenes TEM de alta resolución muestran que la fase hexagonal es más ordenada cuanto mayor es el contenido de carbono en la muestra. Las imágenes de HRTEM muestran que la composición BCN tiene un mayor carácter *fullerene-like*, con planos curvados y sin apilamiento identificable. La muestra BC₂N presenta coexistencia de apilamientos hexagonales con regiones de planos deformados *fullerene-like* y bucles de Frank. Por último, la muestra BC₄N es la que presenta menor carácter *fullerene-like* y donde se observaron más dominios con apilamiento hexagonal. Esta observación contrasta con lo discutido en el capítulo 3 para láminas delgadas crecidas por IBAD.

Al aumentar el contenido de carbono en IBAD, el orden cristalino disminuía, al contrario de lo que se ha visto por molienda mecánica. Esto sugiere que la incorporación de C es distinta en ambas técnicas. En IBAD se produce una mezcla de los átomos a nivel atómico a partir de vapor, lo que supone una incorporación real del carbono en la estructura del h-BN a nivel

atómico sin segregación de fases. Esto se traduce en una pérdida del orden cristalino [24]. En el caso de la molienda mecánica, la reacción se produce en estado sólido lo que supone que los átomos tengan que difundir a través de los granos para reaccionar. Esto implica que existan regiones que no puedan reaccionar y por tanto queden segregadas del resto sufriendo una molienda no reactiva que, como se ha comentado ya, supone una disminución de dominio cristalino menor que en el caso de la molienda reactiva. Para relacionar esta observación con el mezclado a nivel atómico de B, C y N o la segregación de fases se han tomado imágenes TEM filtradas a las energías de los bordes de absorción de cada uno de los elementos.

4.3.1. Imágenes de TEM filtradas en energía (EFTEM).

Para dilucidar entre la formación de un ternario o separación de fases h-C y h-BN, se tomaron imágenes TEM recogiendo los electrones correspondientes a las energías de los bordes de absorción de los elementos boro, carbono y nitrógeno. Junto a los mapas elementales se muestran las imágenes de campo claro de la misma región de la muestra. Para cada mapa elemental, las zonas claras representan mayor concentración del elemento en cuestión y viceversa. Las muestras están formadas por granos de unos 5 nm, con lo que puede haber solapamiento de granos implicado en la coexistencia de los tres elementos. Para minimizar este efecto, se obtuvieron las imágenes en los límites de la muestra donde ésta es más fina. Como puede verse, existen regiones con intensidad solapada de B, C y N. En estas áreas es fácil distinguir zonas en las que coexisten B y N con poca o nula presencia de C y viceversa. En el caso de la muestra BCN (**figura 4.10**), la mayor parte de la región examinada muestra coexistencia de los tres elementos (rojo) con pequeñas zonas aisladas con BN (blanco) y C (negro) segregados.

Por tanto, puede decirse que se ha formado fase ternaria de BCN en dominios de algunos nanómetros. Para la muestra BC₂N-20h (**figura 4.11**), la

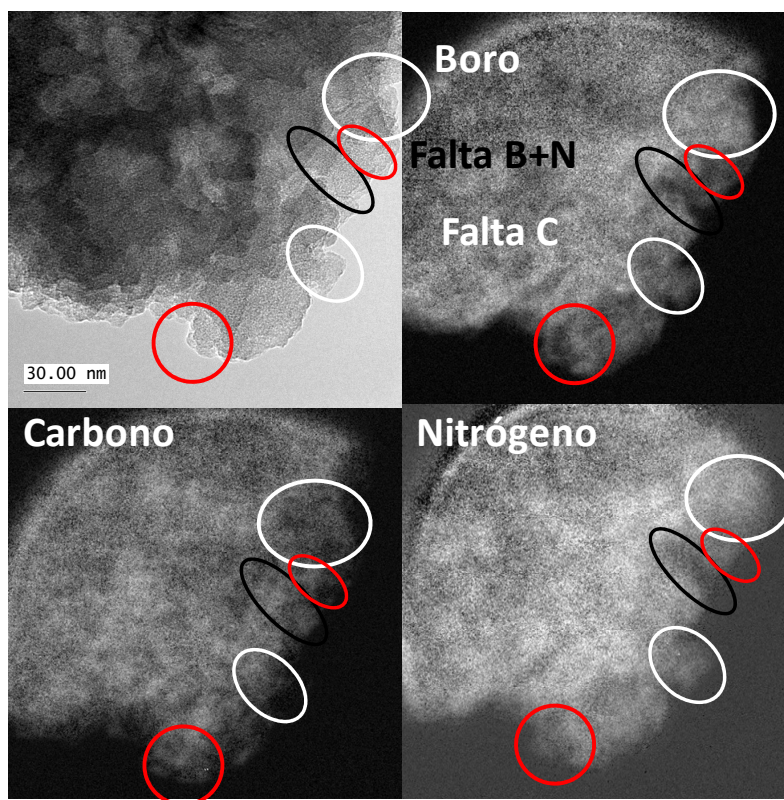


Figura 4.10. Imagen TEM y mapas elementales EFTEM de la muestra BCN20. Las líneas marcan zona con exceso de BN (blanco), exceso de C (negro) y coexistencia de los tres elementos (rojo).

segregación se hace más evidente, incluso en la zona interior de la muestra con claro solapamiento de granos. Aún así, se distinguen zonas con clara coexistencia de B, C y N. Aparecen estructuras aciculares de hasta 50 nm de largo, responsables de la contribución más estrecha al máximo de difracción rayos X. En el caso de la muestra BC_4N -20h (**figura 4.12**), se puede ver segregación composicional. En este caso se puede observar como una estructura prácticamente cerrada se corresponde con segregación de BN pudiendo establecerse una correlación entre estructura y composición del material.

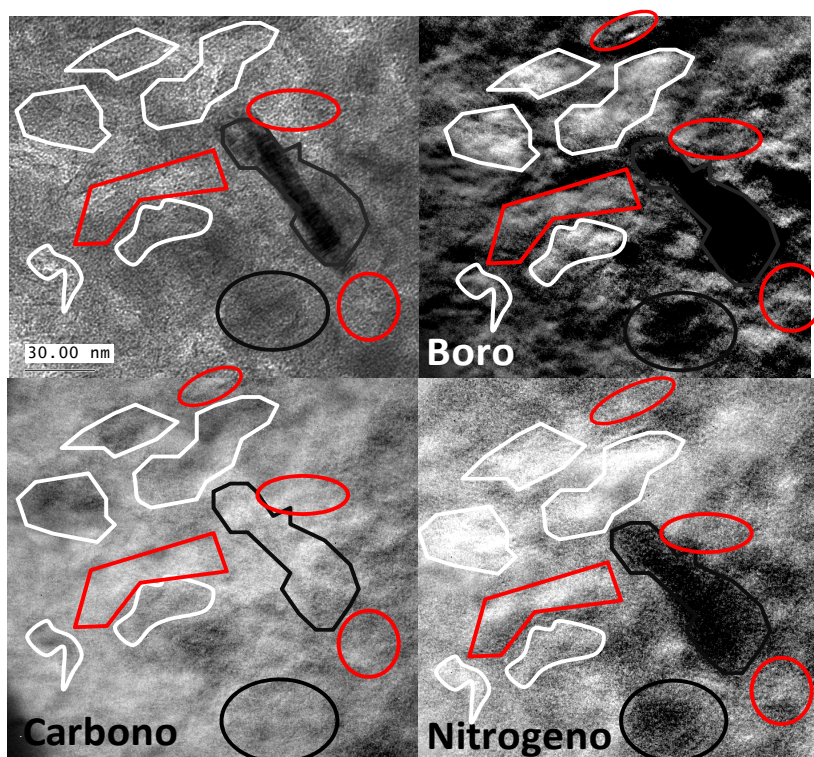


Figura 4.11. Imagen TEM y mapas elementales EFTEM de la muestra $\text{BC}_2\text{N-20}$. Las líneas marcan zona con exceso de BN (blanco), exceso de C (negro) y coexistencia de los tres elementos (rojo).

A la vista de las observaciones realizadas, puede decirse que para la composición nominal BCN hay una cantidad significativa de compuesto ternario con mezcla a nivel atómico de B, C y N. La fracción de fase ternaria disminuye con el contenido de C en la muestra de tal modo que para BC_4N la contribución de fases segregadas es dominante. Esto es consecuencia de que las energías puestas en juego en el proceso de molienda, típicamente de algunos eV/átomo [25] son suficientes para producir un producto ternario. Sin embargo, esta energía no es suficiente para producir una reacción total y proporcionar un compuesto homogéneo como puede suceder por IBAD. Es por esto por lo que permanecen fracciones de reactivos en su estado nativo (como partículas de unos 5-9 nm) con un estado de deformación similar al de los materiales molidos individualmente [6,7]. A pesar de que la energía puesta en

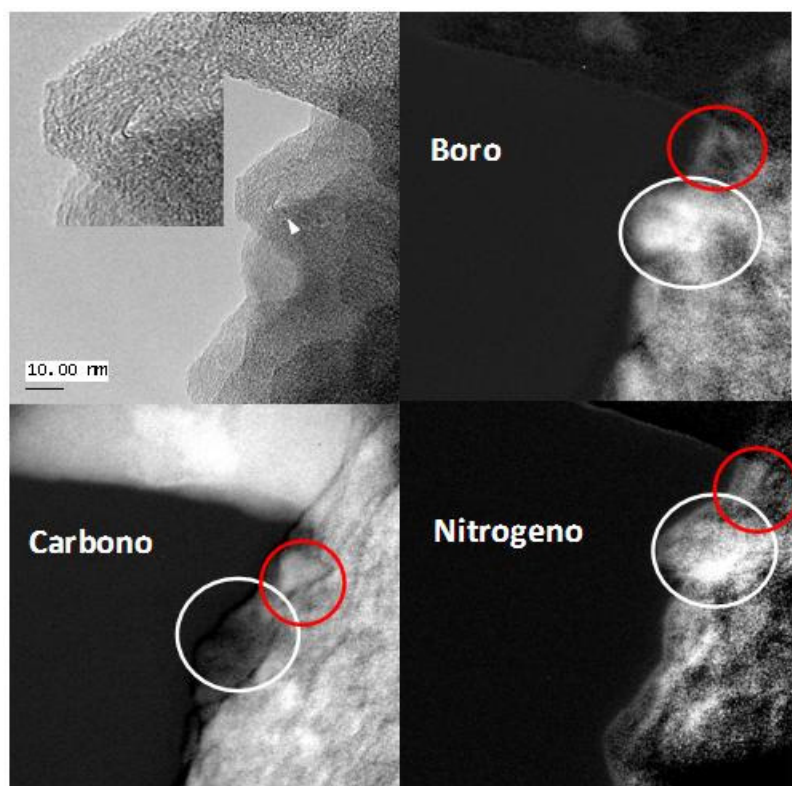


Figura 4.12. Imagen TEM y mapas elementales EFTEM de la muestra BC₄N-20. Las líneas marcan zona con exceso de BN (blanco), exceso de C (negro) y coexistencia de los tres elementos (rojo).

juego no permite sintetizar un ternario homogéneo, las energías liberadas en la reacción favorecen tanto la exfoliación como el plegado y entrecruzamiento de los planos (002) dando un producto con una marcada estructura “fullerene-like”.

4.4. Análisis de la estabilidad térmica.

Para comprobar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados se realizaron estudios termogravimétricos de las mismas, así como de los materiales de referencia, h-C y h-BN, molido y sin moler.

En la **figura 4.13** se muestran las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura, tanto en forma integral (TGA) como diferencial (DTG) realizadas en atmósfera inerte (N_2). Las muestras se comportan de una manera relativamente estable. En el caso de las muestras micrométricas, sufren una pérdida de masa continua no mayor del 1% de su masa inicial para el caso del h-C y del 3% para el caso del h-BN. Por efecto de la reducción de tamaño, el h-C nanométrico aumenta su pérdida de masa hasta el 7% de manera constante a lo largo de todo el ensayo. En nano-BN aumenta hasta un 15% debido principalmente a la aparición de un proceso que actúa entre 70 y 350 °C y que se refleja en la curva diferencial (DTG) como una banda ancha con un hombro centrados a 100 y 280 °C. A partir de esa temperatura la pérdida de masa es ligeramente más rápida que en la muestra micrométrica. En el caso del BCN, sufre una pérdida de masa inicial muy similar a la del nano-BN aunque el hombro a 200 °C de la DTG es más acusado. La pérdida de masa a partir de los 380 °C es mucho mayor para el BCN que para la referencia de h-BN molido, hasta perder un total del 23% de su masa. BC_2N y BC_4N muestran una pérdida más o menos constante del 12 y el 10% del total de su masa respectivamente.

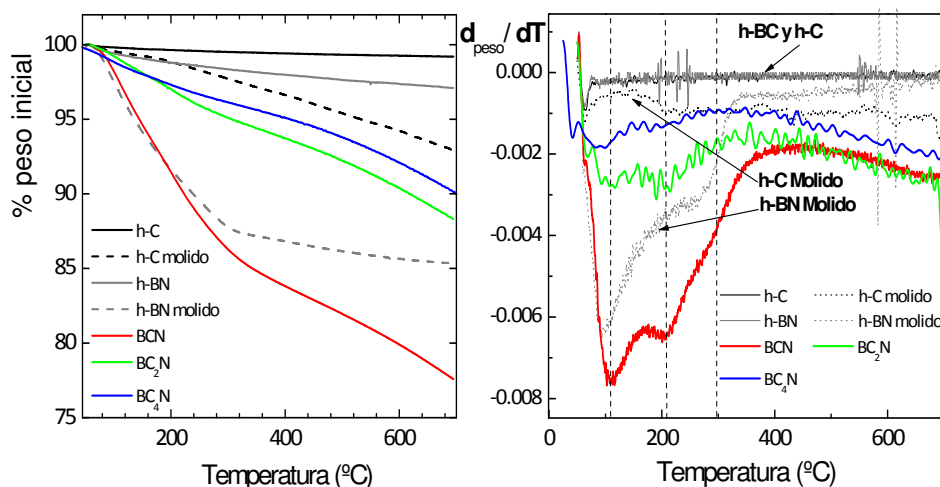


Figura 4.13.a). Curvas termogravimétrica integral (TGA) y **b)** diferencial (DTG) de los polvos BC_xN y referencias de h-BN y h-C micro y nanométricos tomadas en atmósfera de nitrógeno.

En la DTG se puede ver que los principales procesos se centran en 100-200 °C.

En la **figura 4.14**, se presenta la curva DTG correspondiente a la muestra BCN-20h, junto con la detección de los principales gases liberados durante los ensayos termogravimétricos (DTG-MS). Como se puede ver, las dos componentes identificadas en la **figura 4.13** a 100 y 200 °C se corresponden con la detección de las masas $m/z = 16$ (O^+ , O_2^{2+}), $m/z = 17$ (OH^+) y $m/z = 18$ (H_2O^+). Estos iones detectados a 100 °C son producto de la desorción de agua y oxígeno molecular (O_2^{2+}) adsorbidos en las regiones higroscópicas de la muestra, mientras que los detectados a 200 °C corresponden a agua producto de deshidratación de grupos funcionales [26] tales como alcoholes ($R-OH$),

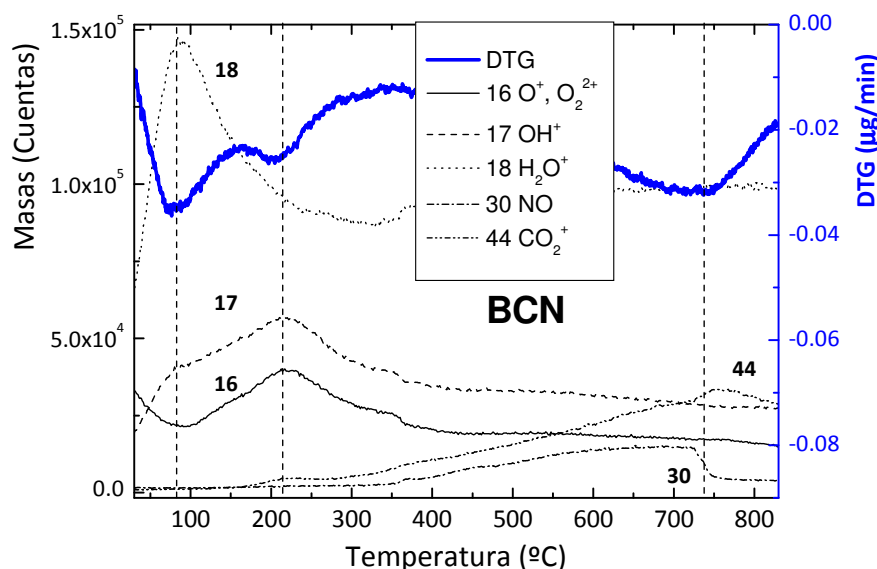


Figura 4.14. Curva DTG (azul) con detección de masas (negro) de la muestra BCN-20h.

ácidos ($R-COOH$) o epóxidos (C1C2OC2C1) [27]. Las pérdidas detectadas por encima de 500 °C corresponden a las masas $m/z = 30$ (NO^+) y $m/z = 44$ (CO_2), productos de degradación térmica del material [28]. A pesar de que la mayor parte del CO_2 es detectado a temperaturas relativamente elevadas, este producto puede ser detectado a partir de los 200 °C, consistente con la

descarboxilación de grupos funcionales tales como ácidos orgánicos descritas en la literatura [29]. Puesto que estos ensayos se realizaron en atmósfera inerte, todo el oxígeno detectado proviene de la propia muestra, con lo que puede decirse que la presencia de este elemento desestabiliza químicamente el material BC_xN . Estos mismos productos se detectaron en el análisis de las muestras BC_2N y BC_4N .

En la **figura 4.15** se muestran las curvas TGA y DTG de las mismas muestras tomadas en atmósfera de O_2 realizada entre temperatura ambiente y $700\text{ }^{\circ}C$. En atmósfera oxidante, los principales mecanismos de pérdida de

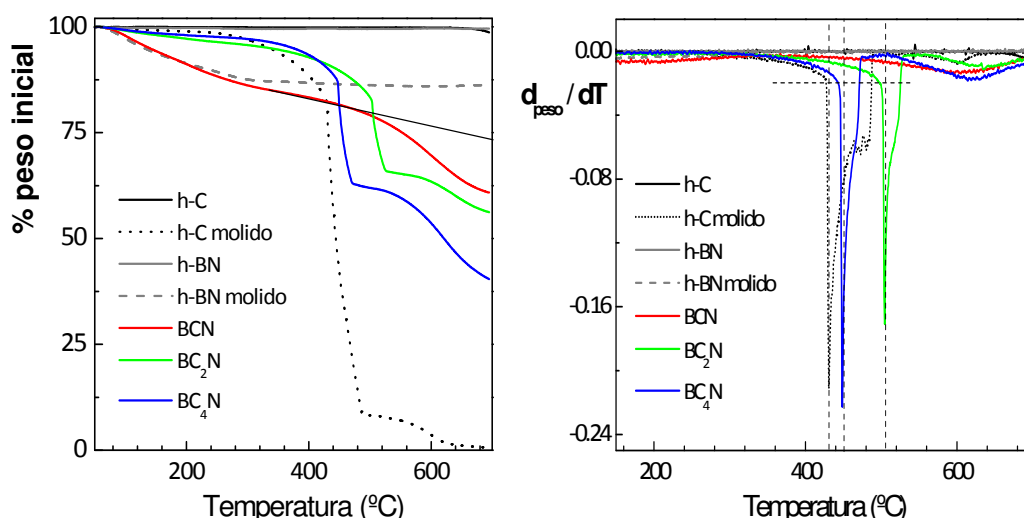


Figura 4.15.a). Curvas termogravimétrica integral (TGA) y **b)** diferencial (DTG) de los polvos BC_xN y referencias de h-BN y h-C micro y nanométricos tomadas en atmósfera de oxígeno.

masa van asociados a la reacción del C con O_2 para formar CO y CO_2 . Para el grafito puro, el punto de autoignición es de $700\text{ }^{\circ}C$ [30]. En el rango de temperaturas estudiado no se observó ningún tipo de degradación que acarree la pérdida de masa para las muestras micrométricas (referencias de h-BN y h-C). Las muestras nanométricas muestran un comportamiento radicalmente distinto. El nano-BN presenta pérdida de masa prácticamente

constante a partir de los 40 °C hasta que se estabiliza a los 330 °C para una pérdida de masa total del 14% que es debida a la pérdida de agua y grupos OH comentada anteriormente. El nano-C pierde masa de forma drástica entre 430 y 480 °C. Entre estas dos temperaturas sufre una pérdida del 74% de la masa total que se observa en la TGA como un escalón prácticamente vertical. En la DTG se observa como una banda bimodal que delata dos procesos distintos asociados a puntos de ataque en una estructura gráfica con defectos. A partir de los 480 °C se vuelve a una pérdida más gradual hasta que prácticamente no queda residuo a 700 °C. El BCN presenta una curva de TGA suave con dos componentes, uno centrado a 200 °C coincidente con la pérdida de agua y OH en nano-BN y otro a 610 °C. Esta última pérdida se encuentra también en el resto de los BCN's y es la misma que presenta el nano-C a partir de los 600 °C, aunque algo más acusada. A 700°C, la pérdida de masa total para BCN es del 40%. BC₂N y BC₄N muestran un comportamiento más parecido a nano-C que al BCN, ya que no presenta la pérdida de masa correspondiente a los 100 °C y sí las pérdidas graduales de 600 °C y bruscas de 450 °C que se comentaron para el grafito molido. Las pérdidas totales de masa a 700 °C son del 44% para BC₂N y del 60% para el BC₄N. Aparte de la pérdida total de masa, las principales diferencias se encuentran tanto en el porcentaje de masa perdida en el escalón, mayor cuanto mayor es el contenido en carbono (24% para BC₄N y 17% para BC₂N), como es lógico al tratarse de un proceso de degradación de C, así como la temperatura a la que se produce éste. Esta temperatura de degradación aumenta a medida que disminuye el contenido en C, siendo de 430 °C para el grafito molido, de 450 °C para BC₄N y de 510 °C para BC₂N, mientras que como se ha dicho anteriormente, este salto no aparece en la muestra BCN, de nuevo consistente con la formación de una fase ternaria estable. Por tanto, puede decirse que la incorporación de BN proporciona estabilidad química al carbono, trasladando la degradación de éste a mayores temperaturas, como es el caso de BC₂N y BC₄N o incluso eliminando ese proceso completamente. Por otro lado, este salto discontinuo en todo caso

comienza cuando la pérdida de masa ocurre a un ritmo de unos $20 \mu\text{g}/^\circ\text{C}$, como se puede apreciar en la DTG.

Por último, en la **figura 4.16** se muestran juntas las curvas DTG medidas en O_2 y en N_2 , separadas por muestras. Simplemente comentar que las curvas coinciden exactamente por debajo de 350°C hasta que comienzan los procesos de alta temperatura, donde la pérdida de masa en oxígeno sería mucho mayor. Hasta 350°C lo que se produce es la desorción de oxígeno, OH y H_2O asociados al h-BN, proceso independiente de la atmosfera circundante. Por encima de esa temperatura lo que predomina es la degradación del carbono con el oxígeno del ambiente.

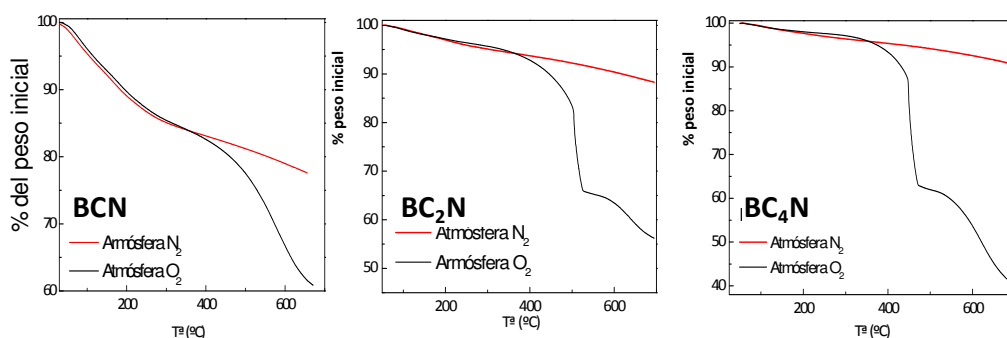


Figura 4.16. Comparación de las curvas DTG en nitrógeno y en oxígeno para cada muestra BC_xN .

Conclusiones.

La molienda mecánica permite obtener polvos de grafito, h-BN y BC_xN de tamaño nanométrico ($\approx 60 \text{ nm}$) con estructura de enlace hexagonal y tamaño de dominio cristalino de 1-2 nm.

La molienda mecánica es una técnica suficientemente energética para formar fase ternaria de BCN a partir de sus precursores h-C y h-BN. Sin embargo, la formación de ternario a partir de reactivos sólidos supone, además de romper y crear enlaces, la difusión de los átomos a través del grano para poder reaccionar en superficie con los otros elementos para formar el ternario. Es decir, los átomos del interior de un grano necesitan más energía

que los de la superficie para reaccionar. Por tanto, a pesar de confirmarse la formación de fases ternarias BC_xN , existe segregación de grafito y h-BN sin reaccionar. Esto contrasta con los resultados obtenidos por IBAD, donde no se observó segregación de fases y sí un ternario homogéneo en composición. Esto puede ser debido, aparte de a las energías puestas en juego por los iones acelerados de IBAD, que son dos órdenes de magnitud mayores que en la molienda mecánica, a que los átomos se entremezclan en fase de vapor antes de alcanzar el sustrato con lo que no necesitan energía adicional para difundir dentro del material. La incorporación de BN en la red de carbono proporciona estabilidad frente a los procesos oxidativos producidos en torno a 400 °C.

La comparación de composición y estructura de los ternarios BC_xN obtenidos por molienda mecánica, con los ternarios BC_xN obtenidos por IBAD proporciona información adicional sobre el papel de la contaminación por O, OH y H_2O en estos compuestos.

Bibliografía

- [1] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, and S. Itoh, "Proposed synthesis path for heterodiamond BC_2N ," *Physical Review B*, Apr. 1997, p. R10161-R10164.
- [2] V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, and D.C. Rubie, "Synthesis of superhard cubic BC_2N ," *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, p. 1385.
- [3] T. Thamm, K. Korner, W. Bohne, E. Strub, J. Rohrich, S. Stockel, and G. Marx, "Characterization of PECVD boron carbonitride layers," *Applied Surface Science*, vol. 252, Sep. 2005, pp. 223-226.
- [4] R. Torres, I. Caretti, R. Gago, Z. Martín, and I. Jimenez, "Bonding structure of BCN nanopowders prepared by ball milling," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, Apr. 2007, pp. 1450-1454.
- [5] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Göttinger Nachrichten Gesell*, vol. 2, Oct. 1918, p. 98.

- [6] J.Y. Huang, "HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling," *Acta Materialia*, vol. 47, Apr. 1999, pp. 1801-1808.
- [7] J.Y. Huang, H. Yasuda, and H. Mori, "HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, 2000, pp. 403-409.
- [8] I. Jimenez, F. Jankowski, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J. Carlisle, G.L. Doll, W.M. Tong, D.K. Shuh, and F.J. Himpsel, "Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride," *Physical Review B*, vol. 55, May. 1997, pp. 12025-12037.
- [9] I. Caretti and I. Jiménez, "Point defects in hexagonal BN, BC₃ and BC_xN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, 2011, p. 023511.
- [10] I. Caretti, I. Jimenez, R. Gago, D. Caceres, B. Abendroth, and J.M. Albella, "Tribological properties of ternary BCN films with controlled composition and bonding structure," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, Aug. 2004, pp. 1532-1537.
- [11] R. Gago, "X-Ray absorption studies of cubic boron-carbon-nitrogen films grown by ion beam assisted evaporation," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, Jul. 2001, pp. 1165-1169.
- [12] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, and L.J. Terminello, "Identification of ternary boron-carbon-nitrogen hexagonal phases by x-ray absorption spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, p. 3430.
- [13] R. Gago, I. Jiménez, U. Kreissig, and J.M. Albella, "X-Ray absorption study of the bonding structure of BCN compounds enriched in carbon by CH₄ ion assistance," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, Jun. 2002, pp. 1295-1299.
- [14] I. Caretti, R. Gago, J. Albella, and I. Jiménez, "Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: Vapor reactivity, B_xC_{1-x} composition, and bonding structure," *Physical Review B*, vol. 77, May. 2008, pp. 174109 1-6.
- [15] Y. Zhang, "Nanocrystalline C-BN synthesized by mechanical alloying," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, Mar. 1999, pp. 610-613.

- [16] D. Portehault, C. Giordano, C. Gervais, I. Senkovska, S. Kaskel, C. Sanchez, and M. Antonietti, "High-Surface-Area Nanoporous Boron Carbon Nitrides for Hydrogen Storage," *Advanced Functional Materials*, vol. 20, Jun. 2010, pp. 1827-1833.
- [17] C.S. Wang, G.T. Wu, and W.Z. Li, "Lithium insertion in ball-milled graphite," *Journal of Power Sources*, vol. 76, Nov. 1998, pp. 1-10.
- [18] Scherrer. P, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vol. 2, 1918, pp. 98-100.
- [19] J. Aladekomo and R. Bragg, "Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles," *Carbon*, vol. 28, 1990, pp. 897-906.
- [20] N. Hellgren, T. Berling, G. Gueorguiev, M. Johansson, S. Stafstrom, and L. Hultman, "Fullerene-like BCN thin films: a computational and experimental study," *Materials Science and Engineering B*, vol. 113, Nov. 2004, pp. 242-247.
- [21] P.J.F. Harris, "Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite," *E. Franklin, Proc. Roy. Soc. London A209 (1951)*, p. 196.
- [22] R. Price, "Neutron irradiation-induced voids in β -silicon carbide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 48, Aug. 1973, pp. 47-57.
- [23] E.B. Anderson, B.N. Davidson, S.A. Kajihara, Q.-M. Zhang, J. Bernhold, and D. Tomanek, with C. J. Brabec, "Precursors to C60 fullerene formation.," *Phys. Rev. B*, vol. 46, 1992, pp. 7326-7328.
- [24] I. Caretti, R. Torres, R. Gago, A.R. Landa-Cánovas, and I. Jiménez, "Effect of Carbon Incorporation on the Microstructure of BC_xN (x=0.25, 1, and 4) Ternary Solid Solutions Studied by Transmission Electron Microscopy," *Chemistry of Materials*, vol. 22, Mar. 2010, pp. 1949-1951.
- [25] Suryanarayana. C, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mat. Sci.*, vol. 46, Jan. 2001, pp. 1-184.
- [26] C. Pan, F. Liu, P. Sutton, and R. Vivilecchia, "The use of thermal desorption GC/MS to study weight loss in thermogravimetric analysis of di-acid salts," *Thermochimica Acta*, vol. 435, Sep. 2005, pp. 11-17.

- [27] H. Jeong, Y.P. Lee, R. Lahaye, M. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.-W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, and Y.H. Lee, "Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, Jan. 2008, pp. 1362-6.
- [28] F. Winter, V. Koot, a Vandillen, J. Geus, and K. Dejong, "Hydrotalcites supported on carbon nanofibers as solid base catalysts for the synthesis of MIBK," *Journal of Catalysis*, vol. 236, Nov. 2005, pp. 91-100.
- [29] A. Martin and P. Valerga, "Thermal decomposition products of the graphite oxidation," *Science*, vol. 78, 1984, pp. 113-122.
- [30] "Catalog of Chemical Suppliers, Buyers, Custom Synthesis Companies And Equipment Manufacturers [Graphite, powder 7782-42-5]."

5. Capas nanocomposites por incorporación de nanopartículas preformadas.

5.1. Introducción

Uno de los principales objetivos de la nanoestructuración de materiales es la obtención de materiales nanocomposites*. Estos nanocomposites mezclan dos fases mediante la dispersión de una de ellas en el seno de la otra a nivel nanométrico de tal modo que las propiedades de ambas fases se combinen en suma [1] o incluso sinergia [2]. A la fase mayoritaria se le denomina matriz mientras que a la fase dispersa se le denomina carga. En nuestro caso, se busca mejorar las propiedades tribológicas de materiales sometidos a fricción y desgaste.

Los materiales que se van a considerar como matriz en este capítulo son materiales duros como el carbono tipo diamante (DLC's, de sus siglas en inglés *Diamond-Like Carbon*) [3,4] y el nitruro de titanio (TiN) [5] en forma de lámina delgada. El carbono puede ser entendido como un compuesto $B_xC_yN_z$

***Nota:** A pesar de que existe el término en castellano “nanocompuesto”, se va a emplear el término inglés para evitar confusión con expresiones tales como “compuesto químico”.

con $x,z=0$. Igualmente, se abordó la preparación de nanocomposites con matriz BC_xN ($x>0$) depositada por IBAD. En estos ensayos se observó la degradación de la carga bajo el haz de iones por lo que se descartaron para un estudio sistemático. Estos materiales son utilizados industrialmente como láminas delgadas protectoras en herramientas de corte y mecanizado así como en componentes automovilísticos, aeronáuticos[6]... etc, sometidos a fricción [7].

Para reducir la fricción y el desgaste, y consecuentemente aumentar la durabilidad de estos materiales, se trató de incorporar nanopartículas de WS_2 , dentro de matrices de los materiales duros descritos anteriormente. El WS_2 tiene una estructura laminada con un bajo módulo de cizalla en la dirección perpendicular al eje c [8]. Debido a esto se ha usado clásicamente como lubricante sólido. En nuestro caso concreto se ha utilizado WS_2 en forma de fullereno inorgánico IF- WS_2 (de sus siglas en inglés; *Inorganic Fullerene*) [9,10], llamado así por su analogía estructural a los fullerenos de carbono (C_{60} , C_{70} ,...). Los fullerenos inorgánicos tienen una estructura de cebolla formada por algunas decenas de capas dependiendo del material. Las principales diferencias entre el material clásico y el presentado en forma de fullereno inorgánico radica en que este último presenta un tamaño de partícula de en torno a 80 nm mientras que el material clásico suele presentarse en tamaño micrométrico. Por otro lado, la estructura de fullereno le confiere isotropía en las propiedades mecánicas y de superficie en contraste con el material clásico [11]. Se ha demostrado, que estas nanopartículas mejoran significativamente la fricción y resistencia al desgaste en materiales metálicos [12].

5.2. Métodos de preparación

Los materiales duros utilizados como matriz en los nanocomposites presentados en este capítulo suelen prepararse por deposición en fase de vapor ya sea física (PVD) o química (CVD). Estas técnicas requieren de un

sistema de vacío que alcance una presión de trabajo baja (de 10^{-4} mbar o inferior en el caso de nuestro sistema IBAD). Se intentó inyectar el polvo de IF-WS₂ mediante el arrastre en una corriente de gas. Las corrientes de gas necesarias para arrastrar el material al sistema de vacío son de 100-1000 sccm (standard cubic centimeters) que son incompatibles con nuestro sistema de deposición. Los intentos de inyección por este método que aparecen en la literatura habitualmente muestran nanopartículas deficientemente dispersas y/o ancladas en la superficie del sustrato [13,14].

Por eso, como opción alternativa se estudió la preparación de este tipo de materiales nanocomposites mediante el predepósito de IF-WS₂ por inmersión en medio líquido (*dip-coating*) y el posterior depósito de las láminas delgadas sobre estos sustratos pretratados. Este método supone la dispersión de las nanopartículas en un medio líquido mediante sonicación. Estas suspensiones se utilizaron para recubrir los sustratos de nanopartículas mediante inmersión. Sobre estos sustratos pretratados con nanopartículas se depositó el material de la matriz mediante técnicas de vacío. Para evaluar los efectos de la incorporación de las nanopartículas, se observó el corte transversal de las láminas delgadas por SEM. Por último, se realizaron ensayos de fricción tipo *ball-on-disc* a fin de comprobar los efectos de la incorporación de IF-WS₂ en las láminas.

5.3. Dispersión en fase líquida de nanopartículas de WS₂.

Uno de los principales problemas que se presentan a la hora de trabajar con nanopartículas es la tendencia de éstas a formar aglomerados de algunas decenas de micras. En la **figura 5.1** se observa la superficie de un aglomerado de nanopartículas de IF-WS₂ en seco. Se puede apreciar el nivel de compactación de las partículas. Un único aglomerado de 10 μm de diámetro puede estar formado por millones de nanopartículas de WS₂. En la **figura 5.1** se observa que las nanopartículas individuales tienen forma poliédrica con un tamaño que varía desde 40 hasta unos 120 nm.

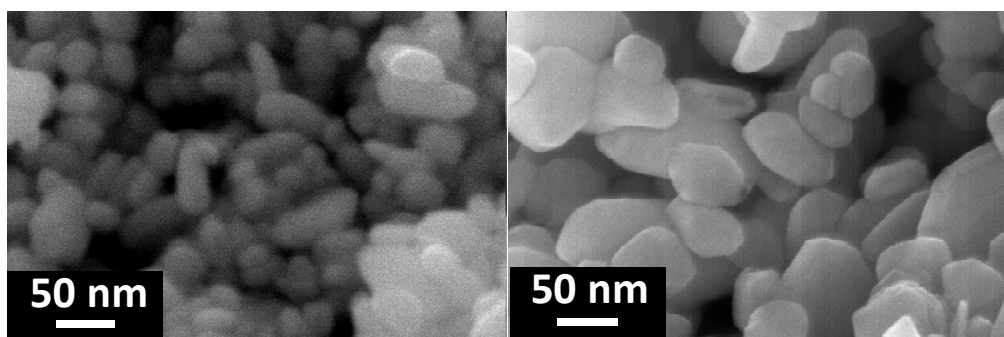


Figura 5.1. Imagen Superficial SEM de un aglomerado de IF-WS₂.

En la **figura 5.2** se muestran imágenes TEM de las nanopartículas de IF-WS₂ en detalle. En la imagen de más detalle se distingue que la estructura de estas partículas es de tipo “cebolla” formada por planos cerrados y concéntricos con una cavidad interior (imagen tomada de la referencia [15]).

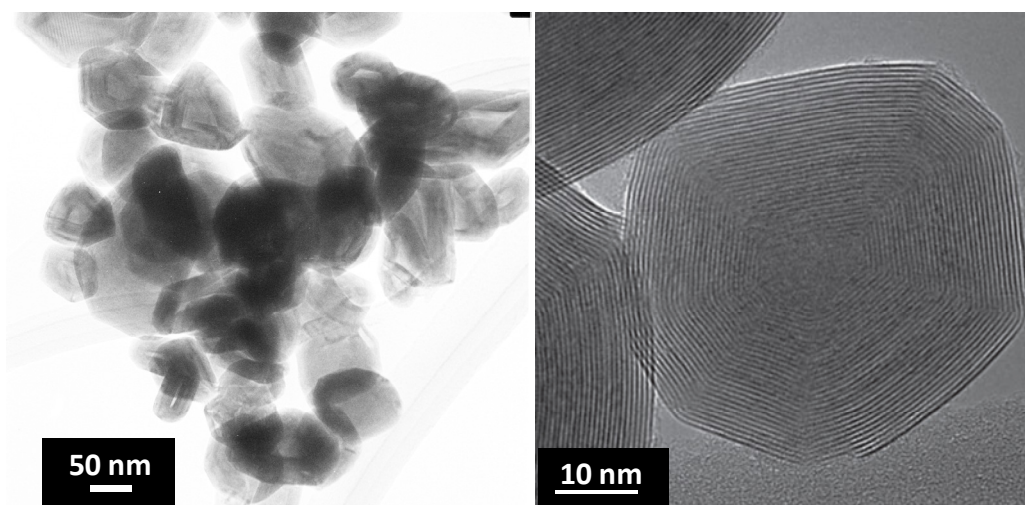


Figura 5.2. Imagen TEM de los fulerenos inorgánicos individuales.

Puesto que el IF-WS₂ va a ser utilizado en disolución, el estado de las partículas en el seno del líquido debe ser lo más disperso posible, es decir, formando aglomerados de pequeño tamaño o incluso presentándose de forma individual. Diversos estudios ponen de manifiesto que la agitación por

ultrasonidos de una suspensión de nanopartículas en un líquido nos lleva a un tamaño de aglomerado menor que mediante agitación mecánica [16]. Igualmente, otra manera de estabilizar la dispersión de nanopartículas es mediante la adición de sustancias surfactantes, típicamente sales de ácidos carboxílicos o sulfónicos orgánicos así como aminas orgánicas de cadena larga (SDS, oleatos...), entre otros [17]. Dado que en nuestro caso se pretende utilizar la suspensión de nanopartículas para pretratar un sustrato antes de depositar una lámina delgada, la adición de sustancias que puedan afectar al proceso de depósito o la adhesión final de la lámina fue deliberadamente evitada. En su lugar se estudió el efecto de la polaridad del medio en la dispersión de las partículas. Como líquidos se han considerado la serie de los alcoholes alifáticos de cadena lineal (R-OH) con longitud de cadena (R) de hasta 8 átomos de carbono a excepción del iso-propanol, que es de cadena ramificada. Además, se incluye el agua la cual puede ser considerada como un alcohol con cero átomos de carbono donde R=H. No se han considerado otras familias de medios líquidos como éteres o derivados halogenados, etc, para no

Medio Dispersante	Nº carbonos en R	ρ (g/cm³) 25°C	η (mPas) 25°C	ϵ 20°C	n 20°C
H₂O	0	0.997	0.89	80.1	1.33
Etanol	2	0.790	1.074	25.3	1.37
iso-Propanol	3	0.786	1.94	20.2	1.37
n-Butanol	4	0.807	2.54	17.8	1.40
n-Pentanol	5	0.815	3.61	15.3	1.41
n-Hexanol	6	0.818	4.58	13.0	1.41
n-Octanol	8	0.825	7.28	10.3	1.43

Tabla 5.1. Parámetros físicos de los dispersantes considerados para el análisis de la dispersión mediante DLS [18]. El prefijo “iso” indica cadena ramificada. El prefijo “n” indica cadena lineal.

introducir más variables en el sistema. Como se puede ver en la **tabla 5.1**, los parámetros que afectan a la dispersión, como es la constante dieléctrica relativa (ϵ), siguen una tendencia en función de la cantidad átomos de carbono en la cadena del alcohol. Cuanto más larga es la cadena, menos polar es el medio. Además se muestran otros parámetros de interés para el cálculo del tamaño de aglomerado mediante DLS, como son la densidad (ρ), la viscosidad (η) y el índice de refracción (n).

Se midió la distribución de tamaños tras agitación mecánica de suspensiones de IF-WS₂ (500 ppm peso/peso (w/w)) en diferentes alcoholes orgánicos de cadena lineal mediante medidas de dispersión dinámica de luz (DLS) (**figura 5.3**). Las curvas mostradas en el panel **a)** representan el número de partículas/aglomerados de cada tamaño y en el panel **b)** el volumen que representan las partículas/aglomerados de cada tamaño).

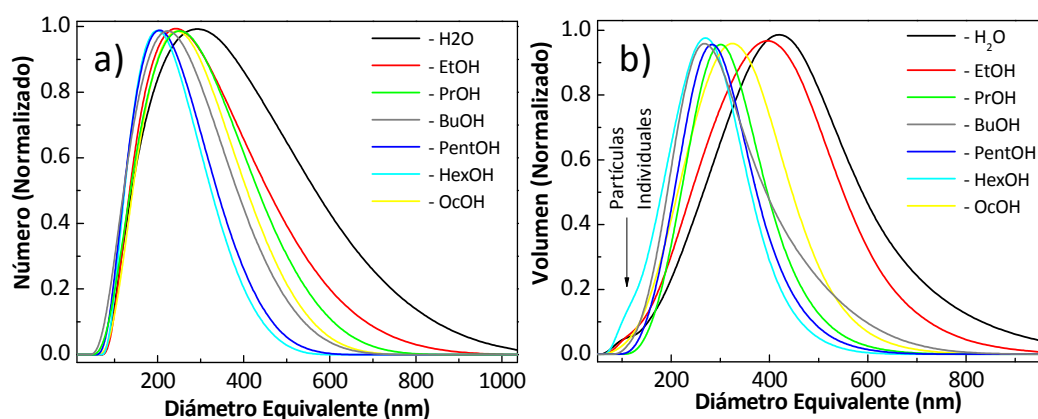


Figura 5.3. Curvas de distribución de tamaño de aglomerado de IF-WS₂ en suspensión para diferentes medios líquidos. Se representa en número de partículas **a)** y en porcentaje del volumen **b)**.

Como se puede ver en la distribución en número (**figura 5.3.a)**), todas las curvas presentan la misma forma típica de una distribución de tipo Boltzmann. En todos los casos la curva crece rápidamente a unos 75 nm (tamaño medio de la partícula individual) alcanzando rápidamente un máximo

y cayendo de forma más lenta de ahí en adelante. En todos los casos, las suspensiones presentan algunos aglomerados con diámetro un orden de magnitud superior al tamaño de partícula, extendiéndose hasta más de una micra en algún caso. Sin embargo, no se observaron los aglomerados de varias decenas de micras que se mostraron al principio del capítulo (**figura 5.1**) lo que indica que la agitación mecánica es suficiente para romperlos. Observando la distribución de volúmenes (**figura 5.3.b**) se puede ver que, a pesar de conservar la misma forma general, los máximos de las curvas se desplazan significativamente hacia tamaños mayores. Por ejemplo, un único aglomerado de μm , que en número es prácticamente despreciable frente al resto de partículas, en volumen, sería equivalente a miles de partículas individuales de 100 nm de diámetro. Puesto que la representación en volumen desplaza la curva a diámetros mayores, la visualización de una componente centrada entre 75 y 125 nm que corresponde a las partículas monodispersas se hace más visible. Esta componente es especialmente notable en la curva perteneciente al hexanol, aunque también puede observarse para los medios agua y etanol.

En la **figura 5.4**, se muestran los valores medios de tamaño obtenidos de las curvas de las **figuras 5.3 a) y b)** para cada uno de los medios utilizados. Puede verse que en todos los casos los valores obtenidos de la representación en volumen son al menos un 20% mayores que los obtenidos a partir de la representación en número. En la discusión siguiente se emplean los valores de la constante dieléctrica de los alcoholes, mostrados en la **tabla 5.1** como indicativo de la polaridad del medio. Como puede verse, los valores de tamaño medio presentan un mínimo centrado en el hexanol ($\epsilon=13.0$), con tamaños de 210 nm en número y 250 nm en volumen. Le sigue el pentanol ($\epsilon=15.3$) con valores ligeramente superiores. Al alejarse a medios más polares, así como a menos polares, el tamaño medio aumenta significativamente, llegando a presentar un valor medio en volumen de 400 nm para el caso del agua ($\epsilon=80.1$). Consecuentemente, se considera que hexanol y el pentanol, son los

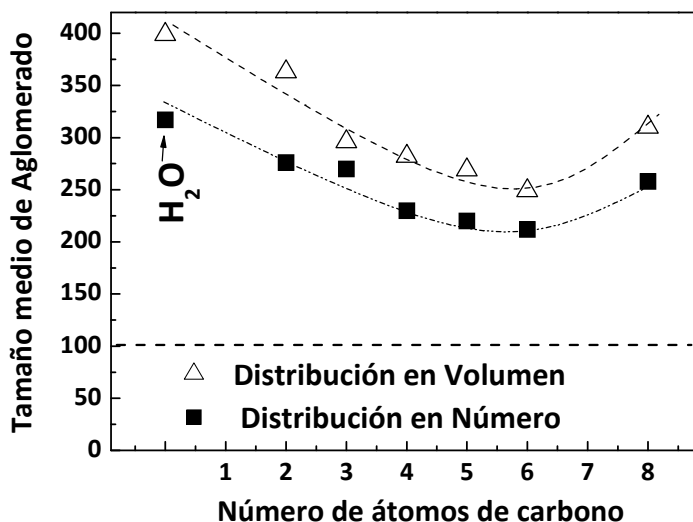


Figura 5.4. Valor del diámetro medio de aglomerado obtenido de las curva de DLS para cada medio.

medios óptimos para la dispersión en fase líquida de nanopartículas de IF-WS₂. Los datos de desviación estándar de las distribuciones siguen la misma tendencia que los tamaños medios, en todos los casos.

Para estudiar los efectos de la sonicación en la dispersión de las nanopartículas se realizaron medidas de DLS sobre un mismo disolvente a varios tiempos de sonicación así como para varios tiempos de reposo después de la sonicación. Las curvas se muestran en las **figuras 5.5 a) y b)**. Como medio de dispersión, se vio que el hexanol presentaba mejores resultados de tamaño de aglomerado que el resto de disolventes. Sin embargo, ensayos posteriores pusieron de manifiesto la poca capacidad de mojado del hexanol sobre nuestros sustratos de silicio (001), formando gotas aisladas y aleatoriamente distribuidas por la superficie del silicio. Por tanto, los siguientes ensayos se realizaron con pentanol, el cual moja el sustrato homogéneamente.

Atendiendo a la gráfica de distribución de número (**figura 5.5.a)** se observa que la subida de las curvas en la zona de bajo diámetro es

prácticamente igual en todos los casos, observándose diferencias en la posición del máximo y, principalmente en la caída de la curva de distribución de tamaños grandes. Respecto a la curva de distribución de volumen, esas diferencias se acentúan, ya no solo en la posición del máximo sino también en la subida inicial. De hecho, puede observarse una componente de partículas monodispersas centrada en unos 100 nm, para las curvas correspondientes a 12 y 17 minutos de sonicación. Sin embargo, dichas curvas no muestran mayor dispersión ya que, como se verá en la **figura 5.6**, para dichos tiempos de sonicación, los tamaños medios (así como la desviación estándar de la distribución) son considerablemente mayores respecto de las curvas con menor tiempo de sonicación.

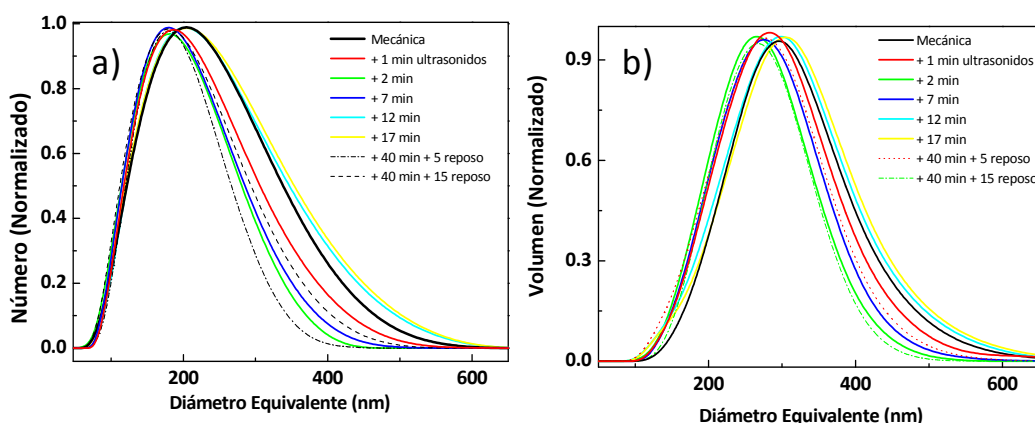


Figura 5.5. Curvas de distribución de tamaño de aglomerado de IF-WS₂ en suspensión en pentanol para varios tiempos de sonicación y reposo. Se representa en número de partículas **a)** y en porcentaje del volumen **b)**.

En la **figura 5.6** se muestran los tamaños medios de aglomerado obtenidos de las respectivas curvas de DLS mostradas en las **figuras 5.5 a)** y **b)**. Tanto en el caso del valor medio en número como en volumen, puede observarse la misma tendencia en ambos casos, con una diferencia, una vez más, de un 20% mas para los valores “en volumen”. Igualmente, las desviaciones estándar siguen la misma tendencia que las medias.

Al atender a tiempos cortos de sonicación, se observa la tendencia que cabría esperar [16], reduciéndose el tamaño de nanopartícula de 270 nm para agitación mecánica a 230 para 2 minutos de sonicación. Las curvas correspondientes a mayor tiempo de sonicación, por el contrario, comienzan a mostrar progresivamente un valor de diámetro medio mayor, siendo incluso superior al correspondiente a agitación mecánica en el caso de la curva correspondiente a 17 minutos de sonicación (274 nm). Para 40 minutos, el valor de diámetro prácticamente no varía (280 nm). Al detener la sonicación, los tamaños medios vuelven a disminuir llegando hasta 233 nm en 10 minutos, valor ligeramente superior a la mejor de las dispersiones, correspondiente a 2 minutos de sonicación.

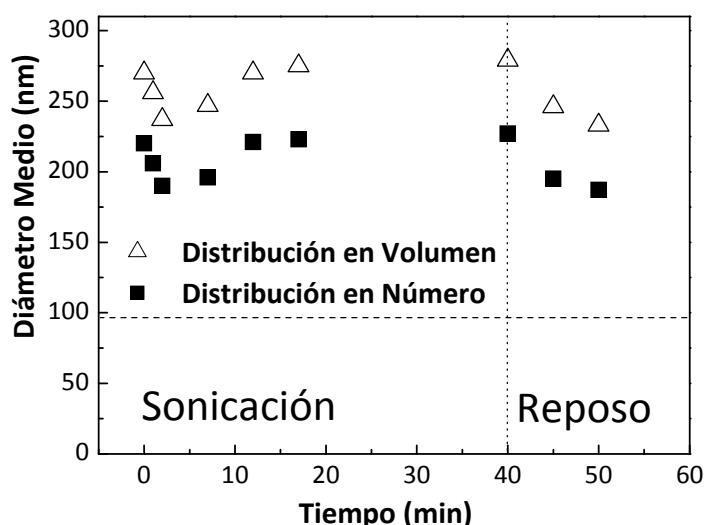


Figura 5.6. Valores de diámetro medio obtenidos de las curva de DLS para diversos tiempos de sonicación y reposo.

Para explicar estas observaciones, hay que considerar, además de la capacidad de dispersión de los ultrasonidos, la migración de partículas no dispersas debido a dichos ultrasonidos. Al sonicar una muestra sedimentada, puede observarse como las partículas migran desde el fondo del recipiente hasta la superficie. Esta velocidad será tanto mayor cuanto menor sea el diámetro de la partícula. Puesto que las medidas de DLS se realizan recogiendo

disolución de la parte superior del recipiente para ponerla en la cubeta de medida, a la vista de los resultados puede decirse que en esos primeros minutos de sonicación se produce una desaglomeración efectiva de las nanopartículas. El efecto de aumento de tamaño a partir de 5 minutos por tanto se achaca a la migración de partícula de mayor tamaño desde el fondo del recipiente hasta la superficie. Consecuentemente, al detener la agitación, los aglomerados de mayor tamaño sedimentan dejando en suspensión los más pequeños, lo que explica la reducción de tamaño observada tras detener la sonicación.

A la vista de los resultados obtenidos, se consideró como método óptimo de dispersión de las nanopartículas la agitación por ultrasonidos durante 5 minutos.

5.4. Depósito de nanopartículas de WS₂ sobre sustratos de Si mediante inmersión.

Partiendo de varias suspensiones de IF-WS₂ en diversos alcoholes orgánicos (etanol, isopropanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol y n-octanol) se depositaron las nanopartículas sobre sustratos de Si (001) mediante inmersión (dip-coating). Los sustratos de 2x2 cm² fueron introducidos manualmente en las respectivas suspensiones. Se les eliminó el exceso de disolvente hasta dejar una película homogénea y se dejaron secar a la atmósfera. Durante la evaporación del disolvente, se ayudó con una corriente de N₂ seco optimizada para minimizar las inhomogeneidades en el depósito de material por el avance irregular del frente de secado. En este punto se descartaron los medios agua, etanol, iso-propanol, n-hexanol y n-octanol ya que estos disolventes no mojan los sustratos de silicio resultando imposible realizar un depósito homogéneo de las nanopartículas.

Los sustratos de silicio depositados con nanopartículas fueron estudiados mediante microscopía SEM. En la **figura 5.7** se muestran imágenes

de varios sustratos de Si tratados con suspensiones de IF-WS₂ en iso-propanol a varias concentraciones. Como se puede observar, la cantidad de nanopartículas por unidad de área está estrechamente relacionada con la concentración de la suspensión de partida. Para evaluar tanto el porcentaje de superficie recubierta por nanopartículas como el tamaño de las mismas, se trataron las imágenes mediante un software (WSxM 4.0 develop 9.0, de Nanotec.) que, discriminando contraste, es capaz de proporcionarnos porcentaje de área recubierta y número de agregados de partículas, del cual indirectamente se puede sacar el tamaño medio de los agregados fijada sobre el sustrato. Ha de decirse que dicho tamaño medio de agregado sobre el silicio no tiene por qué estar directamente relacionado con el tamaño en la disolución, ya que durante el proceso de adhesión al sustrato y evaporación del disolvente, ocurren procesos de fragmentación y reaglomeración de agregados.

5.4.1. Depósito mediante una única inmersión.

En la **figura 5.8** se muestran imágenes de SEM de varios sustratos de Si pretratados con suspensiones de IF-WS₂ a 50, 500 y 5000 ppm (w/w). Como se puede apreciar la cantidad de material depositado está relacionada con la concentración de nanopartículas en la suspensión en el alcohol.

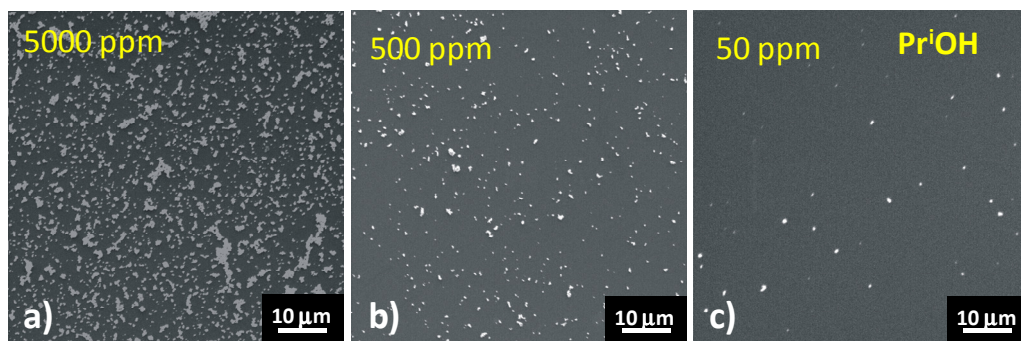


Figura 5.7. Imágenes de SEM de varios sustratos de Si pretratados con suspensiones de IF-WS₂ a 50, 500 y 5000 ppm (w/w).

En la **figura 5.8.a)** se muestran los diámetros medios de aglomerados superficiales obtenidos para los disolventes investigados. Estos datos se corresponden con los obtenidos por DLS en suspensión, dados como número y no como volumen, ya que estadísticamente se le dio la misma importancia a una partícula de 100 nm que a una de 500 nm. La disminución de tamaño que se observa en la **figura 5.5. b)** muestra la misma tendencia que se observó para los aglomerados en disolución en la **figura 5.4** para isopropanol, n-butanol y n-pentanol. Como se ha comentado con anterioridad, las muestras con concentración de 5000 ppm suelen dar tamaños de aglomerado muy superior al resto de concentraciones, en las cuales el error es del orden del

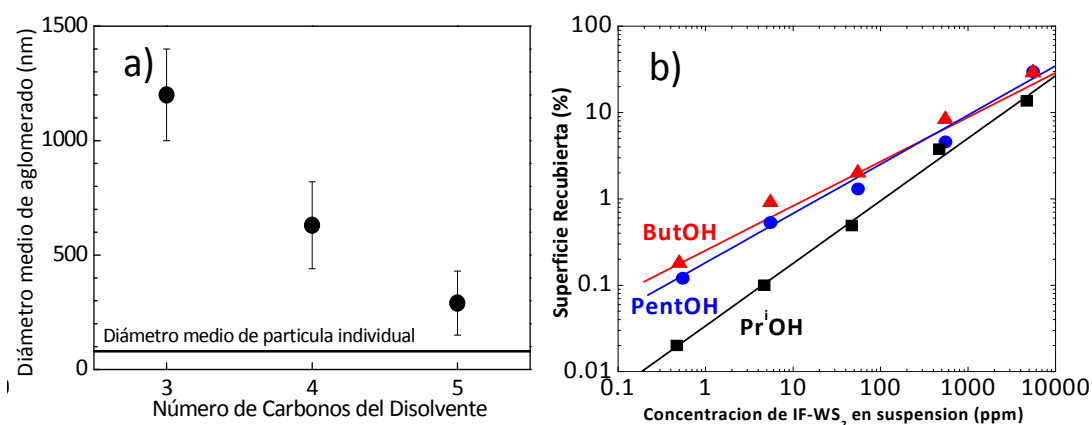


Figura 5.8.a) Variación del índice de recubrimiento en función de la concentración de la suspensión de partida para propanol, butanol y pentanol, y **b)** Variación del tamaño medio de partícula para cada uno de los disolventes mencionados (expresados por el número de carbonos de la cadena alifática).

10%. Por tanto, los tamaños de partícula fueron calculados eliminando el dato correspondiente a 5000 ppm. Como se puede ver en la gráfica, el tamaño medio de partícula disminuye al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alifática del disolvente o lo que es lo mismo, al disminuir la polaridad del medio. Para el propanol, medio más polar de los estudiados, el valor medio de aglomerado es de 1200 nm, valor muy superior al obtenido por DLS. Este drástico aumento del diámetro medio se achaca a procesos de

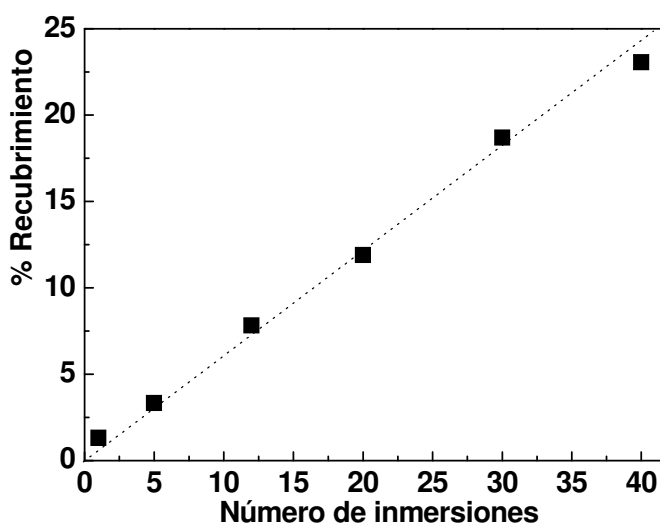
reaglomeración producidos durante el secado del disolvente, ya que a medida que desaparece el disolvente la concentración de nanopartículas aumenta favoreciendo la reaglomeración. Al pasar a medios menos polares, el tamaño disminuye considerablemente a unos 590 nm para el caso del butanol y a 280 nm para el pentanol, valor, mucho más próximo al obtenido en medio líquido (240 nm). En este caso puede decirse que prácticamente no hay reaglomeración durante el proceso de secado del disolvente. A la vista de estos resultados, en los sucesivos experimentos se utilizó pentanol como medio para dispersar las nanopartículas.

La **figura 5.8.b)** representa la variación del porcentaje de superficie recubierto por nanopartículas frente a la concentración de las nanopartículas en la suspensión en diferentes alcoholes (en escala Log-Log) mostrando una relación lineal para cada uno de los alcoholes lo que, idealmente, permite utilizarlas como curvas de calibrado. Como puede observarse en la **figura 5.7.a)**, la muestra correspondiente a 5000 ppm presenta aglomerados de gran tamaño que no se observan en el resto de muestras. En general, puede decirse que las muestras preparadas a esa concentración dan unos valores de tamaño de aglomerado mucho mayores que el resto debido a la coalescencia de las nanopartículas.

5.4.2. Depósito mediante inmersión múltiple.

Como se ha visto en el punto anterior, existe una dependencia lineal (en escala Log-Log) entre el porcentaje de superficie recubierta y la concentración utilizada en la suspensión de IF-WS₂. Sin embargo, a efectos prácticos, esto implica preparar distintas suspensiones para distintos cubrimientos así como el control exacto de la concentración de cada suspensión. Para solventar esto, se realizaron estudios para evaluar el efecto de realizar procesos de inmersión/secado de los sustratos en las suspensiones de IF-WS₂ sucesivas veces.

En la **figura 5.9** se muestra la curva de dependencia del índice de recubrimiento del sustrato con nanopartículas frente al número de procesos inmersión/secado, realizados en medio pentanol a 500 ppm. Como se puede observar, se produce un efecto acumulativo con dependencia lineal dentro del rango estudiado a un ritmo aproximado de 0.6% de recubrimiento por cada inmersión. Con 40 inmersiones es posible alcanzar recubrimientos del 25%, valor similar a los obtenidos con una única inmersión en una solución de 5000 ppm. No se ha encontrado un valor límite de recubrimiento, pudiéndose cubrir totalmente la superficie con suspensiones concentradas o un número elevado de inmersiones. Por otro lado, tampoco se ha encontrado un límite inferior utilizando una mayor dilución.



Figuras 5.9. Dependencia del porcentaje de recubrimiento frente al número de inmersiones (pentanol, 500 ppm (w/w)).

En la **figura 5.10** se muestran los tamaños de aglomerado medidos en sustratos pretratados con una suspensión de IF-WS₂ de 500 ppm (w/w) en pentanol. Se pueden distinguir dos regiones en la gráfica, una primera que abarca desde 1 hasta unas 12 inmersiones.

En esta región, el tamaño medio de aglomerado es constante en torno a 280 nm, mismo valor obtenido en la **figura 5.8.a)**. De 12 a 40 inmersiones, el tamaño de partícula crece linealmente con el número de inmersiones, de 280 nm para 12 inmersiones hasta 400 nm para 40 inmersiones. Por tanto, pueden definirse dos regiones, una de nucleación, para menos de 12 inmersiones, donde en cada inmersión se fijan nuevos aglomerados del mismo tamaño de los existentes y otra de crecimiento, para más de 12 inmersiones, donde el nuevo material se une a los aglomerados ya existentes aumentando su tamaño. El ordenamiento durante procesos de secado de suspensiones de nanopartículas a partir de nanopartícula ya fijadas en el sustrato con anterioridad, ha sido descrito con anterioridad [19], así como el hecho de que sucesivas monocapas de nanopartículas comienzan a crecer antes de completarse las anteriores en procesos de mojado/secado de sustratos con disoluciones [20].

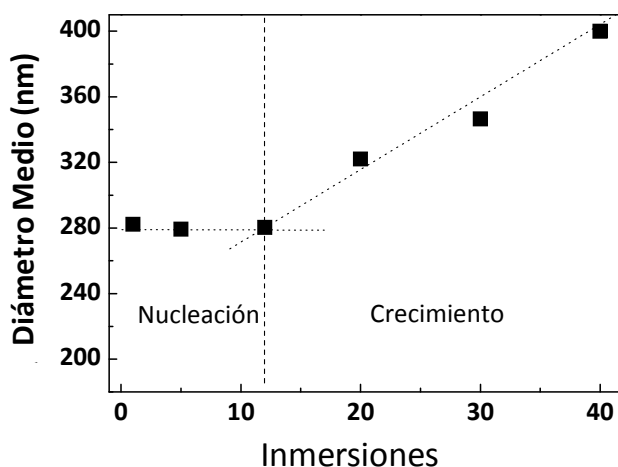


Figura 5.10. Dependencia del diámetro medio de partícula sobre el sustrato en función del número de inmersiones en suspensión de pentanol (500 ppm).

Otro dato de interés es la altura media que alcanzan los aglomerados sobre el sustrato, necesario para poder calcular el volumen de nanopartículas de IF-WS₂ depositado, y relacionarlo con el volumen total de la capa

nanocomposite que se pretende crecer. En la **figura 5.11** se muestran los datos de altura media alcanzada por los aglomerados, obtenida a partir de imágenes de corte transversal por SEM. En la **figura 5.12.a)** se muestra una imagen SEM en corte transversal donde se marca la altura media estimada. Al igual que lo observado en caso del diámetro medio, se distinguen las dos regiones: nucleación de aglomerados, por debajo de 12 inmersiones, donde la altura media es constante en torno a 160 nm y crecimiento de aglomerados por encima de 12 inmersiones, donde la altura crece linealmente con el número de inmersiones, desde 180 nm para 12 inmersiones hasta 500 nm para 40 a un ritmo de 11.4 nm por inmersión.

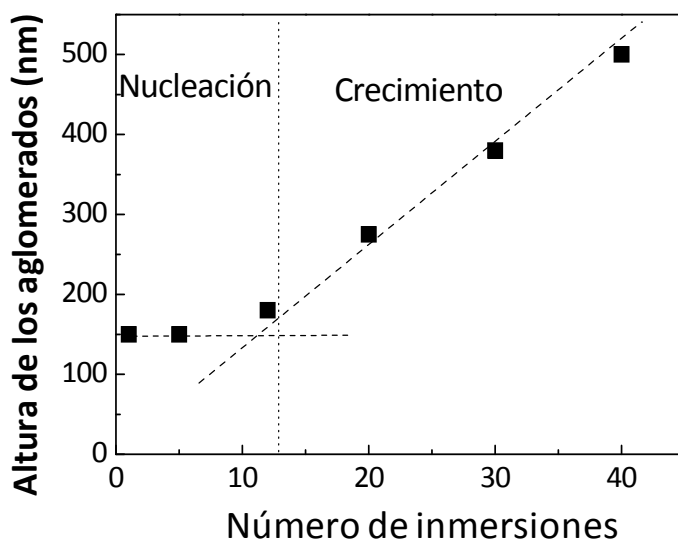


Figura 5.11. Dependencia del espesor medio de recubrimiento frente el número de inmersiones. (pentanol, 500 ppm (w/w)).

A partir de los datos de porcentaje de recubrimiento y de altura media de los aglomerados, puede obtenerse una estimación de la cantidad total de material sobre el sustrato y, por tanto, el porcentaje que esta cantidad representa dentro de una lámina de espesor dado. Para ello, y teniendo en cuenta que los aglomerados observados por SEM mostraban una forma de semielipsoide, tal como se muestra en la **figura 5.12.b)**, es posible calcular la

cantidad total de material depositado (en volumen) a partir de la **ecuación 5.1**,

$$V_T = \frac{2}{3} f \cdot A \cdot h \quad (5.1)$$

donde **f** es la fracción de superficie recubierta (en tanto por uno) de la capa, **A** el área (μm^2) examinada y **h** (μm) la altura media del aglomerado. Por tanto, para una lámina delgada de área **A** y espesor **d**, el porcentaje del volumen que representan las nanopartículas viene dado por la **ecuación 5.2**.

$$\% \text{ Nanopartículas (v/v)} = \frac{2 \cdot f \cdot h}{3 \cdot d} \cdot 100 \quad (5.2)$$

En la **figura 5.13** se muestra la dependencia del porcentaje de

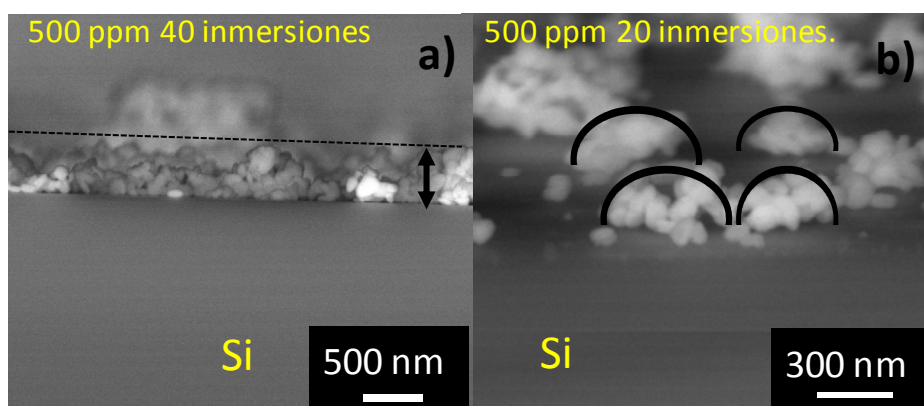


Figura 5.12.a). Imagen SEM de una sustrato con aglomerados de nanopartículas de IF-WS₂. Los aglomerados pueden aproximarse a un semielipsoide. **y b)** imagen de SEM en corte transversal de un sustrato pretratado con IF-WS₂. Se marca la altura media de los aglomerados.

nanopartículas de IF-WS₂ en una capa de $1 \mu\text{m}$, en función del número de inmersiones del sustrato en una suspensión de 500 ppm en PentOH.

El hecho de que la dependencia sea cuadrática y no lineal puede explicarse a partir de la modificación que las nanopartículas producen en el sustrato, tanto cambiando la rugosidad como la polaridad de la superficie. Estos cambios en las propiedades superficiales en sucesivas inmersiones

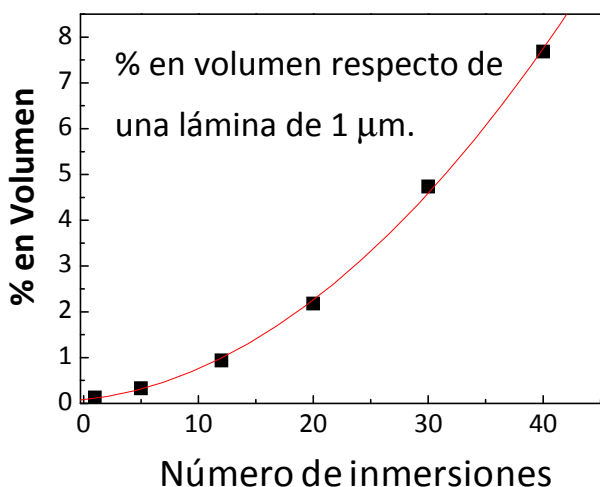


Figura 5.13. Curva de calibrado % de material en capa (v/v) frente al número de inmersiones, suponiendo una capa de una micra de espesor.

suponen que la película de líquido que moja la superficie tiene cada vez mayor espesor y por tanto, la cantidad de nanopartículas que se depositan en cada inmersión es igualmente mayor, como se representa esquemáticamente en la **Figura 5.14**.

Al estudiar en detalle estos aglomerados de nanopartículas en superficie, puede observarse que la relación de aspecto diámetro/altura del aglomerado (**Figura 5.15.**) varía con el número de inmersiones. La línea vertical marca el límite entre las fases de nucleación y la de crecimiento.

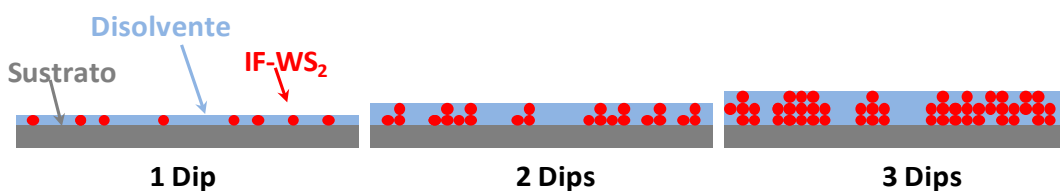


Figura 5.14. Esquema del efecto de las sucesivas deposiciones de nanopartículas en las siguientes. La película de líquido que moja el sustrato es cada vez mayor.

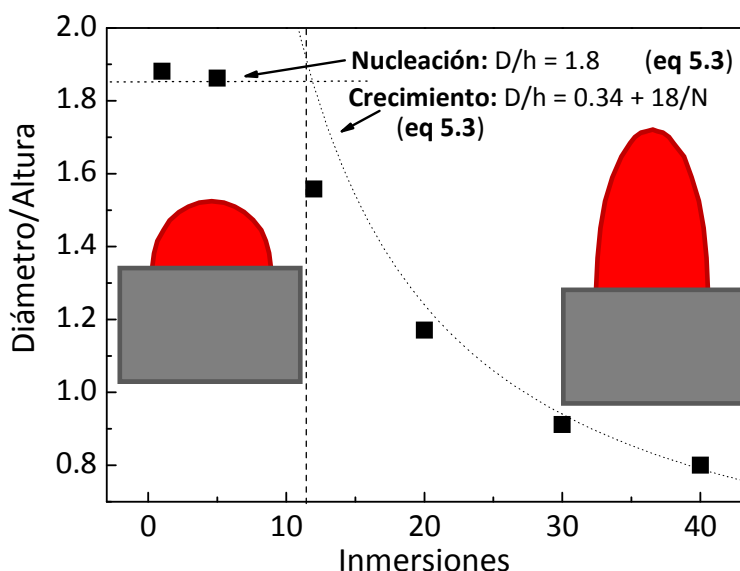


Figura 5.15. Relación de forma diámetro/altura de los aglomerados en función del número de inmersiones. En la figura se muestra esquemáticamente la relación de aspecto para los casos extremos de 1 y 40 inmersiones.

Como se ve en la imagen, la relación diámetro/altura para una única inmersión es de 1.9, lo que se corresponde con un aglomerado casi hemisférico, como se ven en la imagen adjunta de la **figura 5.12**. Esto es lo que se ha definido anteriormente como fase de nucleación, donde las sucesivas inmersiones fijan de manera aditiva nuevos aglomerados independientes y de iguales características que los anteriores. A medida que la superficie se va recubriendo, se hace estadísticamente más probable que las nanopartículas se encuentren unas con otras. Las partículas provenientes de la suspensión tienden a depositarse sobre aglomerados previamente fijados, antes que sobre el sustrato de Si libre. Consecuentemente, los aglomerados se hacen más altos y la relación diámetro/altura disminuye. Puede decirse que la relación de aspecto comienza a disminuir significativamente por encima de las 5 inmersiones. De hecho, puede observarse de las **figuras 5.10 y 5.11** que la altura, no sólo crece antes que el diámetro (para 12 inmersiones se observa incremento significativo de la altura mientras que el diámetro permanece

constante), sino que además crece más rápidamente, lo que confirma que las partículas tiendan a apilarse verticalmente más que a crecer horizontalmente.

Para el caso último de 40 inmersiones, la relación diámetro/altura ha bajado hasta 0.8. En la **figura 5.15**, además se muestra esquemáticamente las relaciones de aspecto correspondientes a 1 y 40 inmersiones.

A partir de los ajustes realizados en las gráficas de las **figuras 5.10 y 5.11** se puede definir un ajuste para la relación de aspecto dado por las **ecuaciones 5.3 y 5.4**.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Si } N < 10; \frac{D}{h} = 1.8 & (5.3) \\ \text{Si } N > 10; \frac{D}{h} = 0.34 + \frac{18}{N} & (5.4) \end{array} \right.$$

Siendo N el número de inmersiones del sustrato en la suspensión de IF-WS₂. De estas expresiones se deduce que los aglomerados tienden a una relación de aspecto D/h de 0.34 cuando N se hace lo suficientemente elevado. Dentro de nuestro rango de estudio, esta relación es de 0.8 para el caso de 40 inmersiones, valor que se ajusta a la expresión de la **ecuación 5.4**.

5.5. Recubrimiento de sustratos pretratados por métodos CVD/PVD. Estudio comparativo.

Sobre los sustratos pretratados descritos en el apartado anterior, se realizaron depósitos de láminas delgadas de distintos materiales y por diferentes técnicas de crecimiento con el objetivo de estudiar la posible incorporación de las nanopartículas dispersas de IF-WS₂ en la capa dando lugar a un recubrimiento nanocomposite.

En general, consideraremos que una cantidad inferior al 1% en volumen de WS₂ es insuficiente para modificar las propiedades tribomecánicas de matrices duras, a pesar de que cantidades similares han mostrado una gran influencia en procesos tales como la cristalización de matrices poliméricas

[21]. Por otro lado, hemos observado que cantidades superiores al 10% respecto del volumen total de la capa se traducen en una pobre adherencia de la capa con el sustrato y en una porosidad muy elevada, lo que fragiliza el material. A partir de estos antecedentes, se han considerado capas con un 2% de IF-WS₂ en volumen, que para una capa de 1 μm de espesor equivaldría a un espesor continuo de IF-WS₂ predepositado de 20 nm. Esta cantidad se consigue mediante 30 inmersiones en una suspensión de 500 ppm en pentanol, según el calibrado de la **figura 5.13**.

Como se puede ver en la **figura 5.16**, correspondiente a un cubrimiento del 10%, la superficie del silicio queda recubierta por aglomerados de partículas de IF-WS₂ de diverso tamaño. Los aglomerados muestran unos valores medios de 300 nm de diámetro y de 250 nm de altura, aunque la dispersión de estos valores es grande, pudiéndose encontrar aglomerados de cerca de una micra.

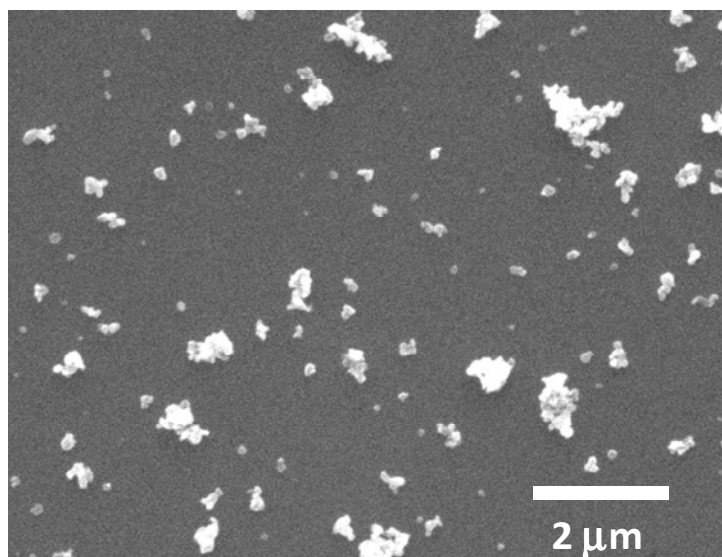


Figura 5.16. Imagen SEM de la superficie de un sustrato de silicio pretratado con nanopartículas de IF-WS₂.

5.5.1. TiN crecido por pulverización catódica sobre Si/IF-WS₂.

Sobre los sustratos precubiertos con IF-WS₂ descritos anteriormente, se crecieron láminas de nitruro de titanio mediante deposición física en fase de vapor por pulverización catódica. Se eligió este material por haber amplia experiencia dentro de nuestro grupo de investigación y poder crecerse de una manera controlada con los equipos disponibles [5,22]. Por otro lado, el TiN es un material ampliamente utilizado en la industria como recubrimiento protector en herramientas de corte debido a su elevada dureza y resistencia al desgaste y en la actualidad es un material objeto de investigación en busca de mejorar sus propiedades tribológicas mediante la adición de otros elementos [23,24] o la nanoestructuración en multicapas con otras fases duras [22,25]. Por tanto, se considera el TiN depositado por pulverización catódica como representativo de los procesos de deposición PVD.

En la **figura 5.17**, se muestra una imagen de SEM en corte transversal de una lámina de 700 nm de TiN depositada por pulverización catódica sobre

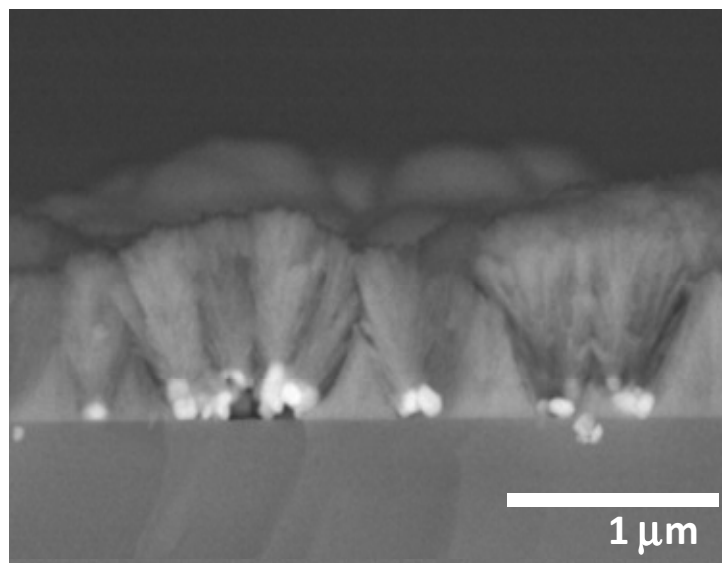


Figura 5.17. Imagen SEM en corte transversal de una lámina delgada de TiN depositada sobre un sustrato de silicio pretratado con IF-WS₂.

un sustrato de silicio pretratado con nanopartículas de IF-WS₂. Como se puede ver, las partículas quedan atrapadas en la intercara entre el sustrato y la lámina depositada, lo que evidencia que no existe ningún tipo de fuerza que promueva la difusión vertical de las partículas. Al igual que la **figura 5.15**, la imagen muestra aglomerados de varios cientos de nm además de partículas individuales, lo que indica que no se está produciendo ruptura de estos aglomerados. Prestando atención a la microestructura de la lámina puede verse que en las zonas libres de nanopartículas, la lámina muestra el típico crecimiento columnar del TiN, perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que cuando la lámina se deposita sobre las nanopartículas, el crecimiento columnar se mantiene pero es redirigido perpendicularmente a la superficie de las partículas formando una estructura cónica sobre cada una de ellas. Consecuentemente, sobre cada nanopartícula o aglomerado aparece una protuberancia de unos 200 nm de altura, lo que aumenta significativamente la rugosidad de la lámina.

5.5.2. a-C:H crecido por deposición química en fase de vapor por resonancia ciclotronica de electrones sobre Si/IF-WS₂.

Sobre un sustrato de iguales características que el mostrado en la **figura 5.16** se depositaron láminas delgadas de carbono amorfo hidrogenado con estructura *fullerene-like*. Estas láminas fueron crecidas por ECR-CVD en un reactor de dos cámaras alimentado con metano y argón [4].

En la **figura 5.18**, se muestra una imagen SEM en corte transversal de una capa de a-C:H de 2 μm crecida por ECR-CVD en un sustrato pretratado con nanopartículas de IF-WS₂. En este caso, las nanopartículas pueden detectarse a lo largo de todo el espesor de la capa. Además, la mayoría de las nanopartículas aparecen individualmente, estando aisladas del resto, a pesar de que antes del proceso de deposición se presentaban en aglomerados de 300 nm de diámetro medio, como se muestra en la **figura 5.16**.

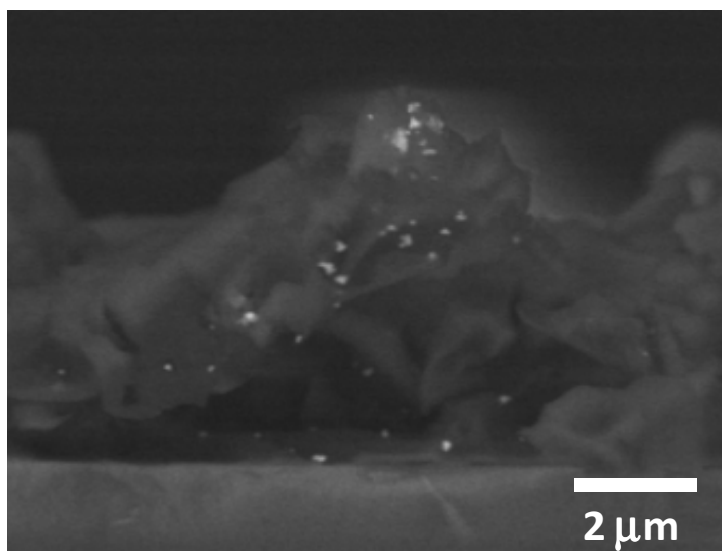


Figura 5.18. Imagen SEM en corte transversal de una lámina de a-C:H depositada por ECR-CVD en un sustrato pretratado con IF-WS₂.

Esto indica que el proceso ECR-CVD es capaz, no solo de romper los aglomerados de partículas sino además de diseminar las nanopartículas verticalmente a lo largo del espesor del depósito. En cualquier caso, aún pueden detectarse aglomerados que permanecen con un tamaño de algunos cientos de nanómetros lo que pone de manifiesto una limitación en la capacidad del proceso de romper aglomerados. De hecho, composites preparados con un contenido superior al 10% de IF-WS₂ presentan aglomerados de varias micras que fragilizan el material. Ha de decirse que la incorporación de IF-WS₂ en la capa hace que ésta adquiera cierta rugosidad, principalmente relacionada con los aglomerados de gran tamaño que no hayan sido rotos. Esta rugosidad se relacionará con una fase de alta fricción en los primeros momentos de los ensayos ball-on-disc mostrados en el apartado 5.4.

En la **figura 5.19.a)** se muestran las distribuciones de tamaño de las partículas de IF-WS₂ a partir de imágenes SEM como las mostradas en la **figura 5.1**. Como se puede observar, las partículas individuales no son de idéntico tamaño. Si bien, la gran mayoría de partículas poseen un tamaño de entre 50 y

100 nm, la distribución presenta una desviación estándar de 30 nm. El valor medio calculado para esta distribución es de 80 nm. Puesto que ésta es la distribución de partículas individuales, una dispersión de aglomerados tanto en suspensión líquida como sobre un sustrato o dentro de una matriz se considerará monodispersa cuanto más se aproxime a este valor medio.

La **figura 5.19.b)** representa la distribución de diámetros de los aglomerados que quedan fijados en la superficie de un sustrato pre-tratado en

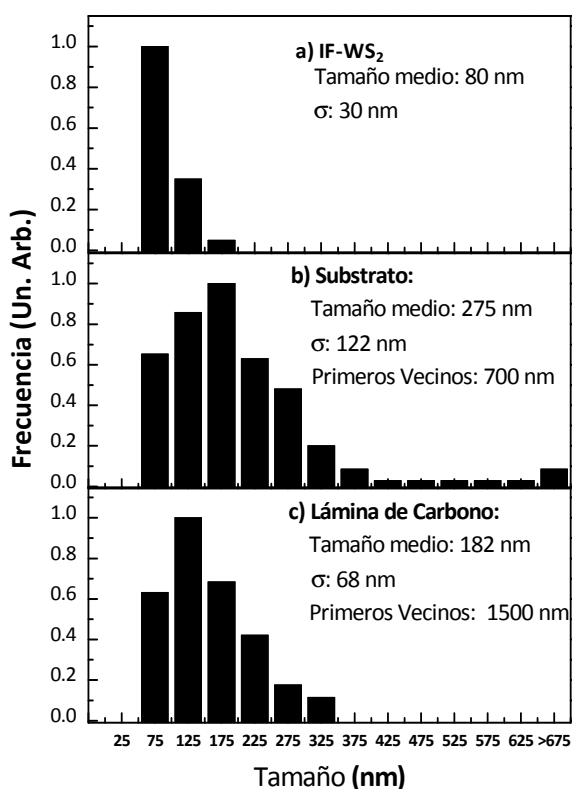


Figura 5.19.a). Histograma de distribución de tamaños para las partículas de WS₂ **b)**, para los aglomerados depositados sobre un sustrato pretratado **b)** y para los aglomerados embebidos dentro de una lámina de a-C:H y **c)**. Cada barra representa las partículas con tamaño igual al correspondiente valor en la abscisa ± 25 nm.

las condiciones descritas para la **figura 5.16**, determinada a partir de imágenes de la superficie. En este caso, la distribución presenta un valor medio de tamaño de 275 nm con una desviación estándar de 122 nm. Además puede calcularse la distancia entre primeros vecinos, que en este caso es de 700 nm. Estos datos indican que los aglomerados sobre el sustrato están compuestos por múltiples partículas individuales de tamaños descritos en la **figura 5.19.a)** y que la desviación estándar es mucho mayor que para las partículas individuales ya que el tamaño de aglomerado en principio no tiene por qué tener un límite superior. De hecho, como se observa en la imagen, no es infrecuente encontrar aglomerados de unos 700 nm de diámetro, 9 veces el diámetro medio de partícula.

En la **figura 5.19.c)** se muestra la distribución de tamaño de aglomerados dentro de la capa de a-C:H, es decir, después de la exposición al plasma ECR durante el proceso de depósito, medida a partir de los cortes transversales. Lo primero que puede observarse es que no se detectaron aglomerados mayores de 350 nm, al contrario que en el sustrato pretratado, donde se alcanzan los 700 nm. Consecuentemente, tanto el valor medio, 182 nm, como la desviación estándar, 82 nm, son considerablemente menores. Estos datos indican que los aglomerados son más pequeños y más homogéneos en tamaño debido a su fragmentación después del proceso de depósito. Atendiendo al valor de distancia entre primeros vecinos, 1500 nm frente a los 700 observados sobre el sustrato puede decirse no solo que los aglomerados se han fragmentado sino que se han desplazado separándose los unos de los otros, como consecuencia de pasar de estar dispersos a lo largo de una superficie a distribuirse a lo largo de las tres dimensiones.

5.5.3. a-C crecido por deposición física en fase de vapor mediante evaporación térmica sobre Si/IF-WS₂.

Para confirmar que la diseminación de partículas es debida al proceso de ECR-CVD y no una característica de las capas de carbono, depositamos una

capa de carbono libre de hidrógeno de 200 nm de espesor por evaporación por haz de electrones. Se creció una capa mucho más fina ya que las capas de carbono delaminan con gran facilidad en un sustrato de silicio a no ser que se deposite anteriormente una capa adhesiva.

La imagen de SEM del corte transversal de esta muestra aparece en la **figura 5.20**. Puesto que el clivado de esta muestra presenta un perfil irregular, la imagen fue tomada con 45° de inclinación para observar mejor el perfil del recubrimiento. Por tanto, la coordenada vertical (Y) queda multiplicada por un factor $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Como se puede ver, las partículas de WS_2 aparecen en la intercara capa/sustrato como partículas individuales. La morfología de la superficie presenta protuberancias que reproducen la forma de los aglomerados, indicando que la deposición de carbono por técnicas PVD resulta en un recubrimiento conformal de las partículas similar al observado para el TiN depositado por pulverización catódica. Consecuentemente, se puede concluir que la diseminación y desaglomeración de las partículas en caso de las láminas de a-C:H depositado por ECR-CVD, son debidas al método de deposición ECR-CVD.

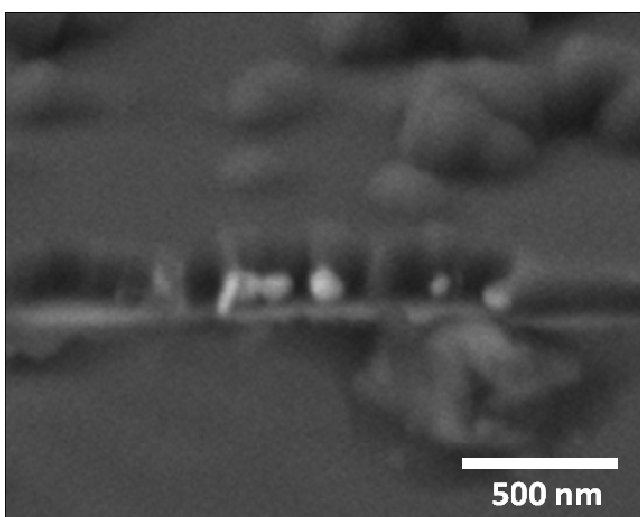


Figura 5.20. Imagen SEM en corte transversal de una lámina de a-C depositada por PVD en un sustrato pretratado con IF- WS_2 .

Una explicación de la capacidad del ECR-CVD para desaglomerar y diseminar las nanopartículas puede residir en la movilidad de los precursores, como se muestra esquemáticamente en la **figura 5.21**.

En PVD, el flujo de átomos en fase de vapor que alcanza el sustrato es direccional y los átomos del vapor son muy reactivos, con lo que quedan directamente unidos al sustrato para formar un depósito sin una movilidad adicional de los átomos una vez alcanzan el sustrato. La direccionalidad y reactividad explican el crecimiento conformal observado para TiN y carbono crecidos por PVD, los cuales cubren las partículas predepositadas produciendo una superficie llena de protuberancias relacionadas con estas nanopartículas, como se ve en el esquema de la **figura 5.21.b)**. Por el contrario, en técnicas CVD, los gases precursores inyectados en la cámara son menos direccionales y tienen una movilidad mucho mayor, incluso en direcciones laterales ya que tienen que reaccionar químicamente antes de formar un depósito. Así, los reactivos gaseosos pueden infiltrarse entre las nanopartículas que forman un aglomerado antes de convertirse en especies reactivas. De ese modo pueden levantarlas y separarlas cuando la reacción tiene lugar y se forma el depósito. Esto está representado esquemáticamente en la **figura 5.21.c)**.

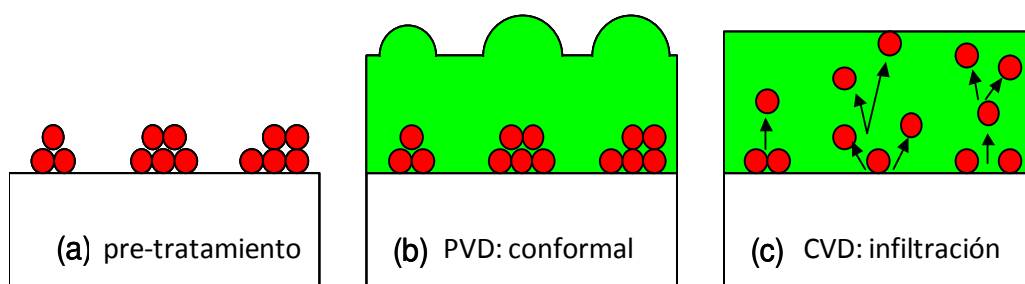


Figura 5.21. Esquema del perfil de un sustrato pretratado (a) y el efecto de los diferentes métodos de deposición en fase de vapor, PVD (b) y CVD (c) en la distribución de las nanopartículas.

Finalmente se comenta el caso de las capas BCN crecidas por IBAD. En este caso los iones del bombardeo (500 eV) interaccionan con las nanopartículas de IF-WS₂ degradándolas, como se ve en la **figura 5.22**. En ella se puede apreciar como aparentemente las partículas quedan soldadas entre ellas por efecto del bombardeo iónico, imposibilitando cualquier proceso de desaglomeración o dispersión.

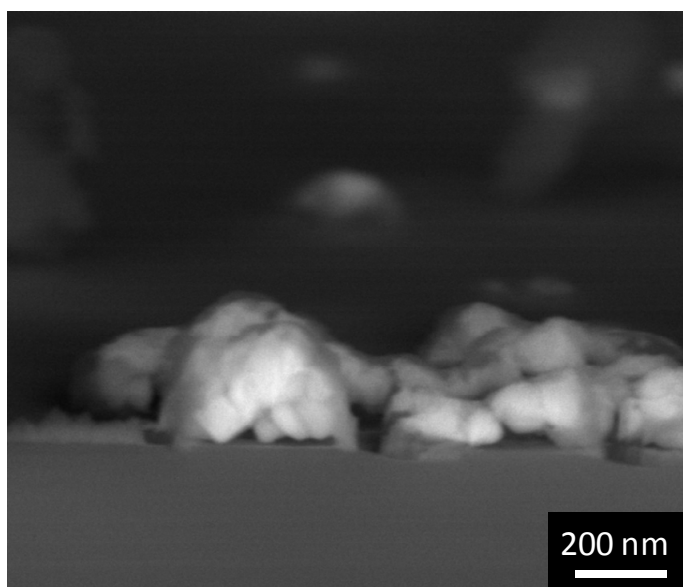


Figura 5.22. Imagen SEM en corte transversal de una lámina de BCN depositada por IBAD en un sustrato pretratado con IF-WS₂. Se puede ver la nanopartículas degradadas.

5.6. Ensayos tribomecánicos en láminas a-C:H/IF-WS₂.

Como se dijo con anterioridad, el interés de incorporar nanopartículas de IF-WS₂ dentro de láminas de carbono amorfo reside en las propiedades lubricantes que poseen estas nanopartículas [3,7,26,27]. Para comprobar que la incorporación de IF-WS₂ supone una variación en las propiedades tribomecánicas de la capa de a-C:H, se realizaron ensayos de *ball-on-disc* sobre láminas delgadas de a-C:H con y sin nanopartículas de IF-WS₂ incorporadas.

Igualmente, se estudió el efecto de la humedad ambiental, para ambos materiales frente a acero y a widia (WC/Co-6%).

5.6.1. Ensayos tribomecánicos a humedad constante.

En la **figura 5.23** se muestra un ensayo *ball-on-disc* de una lámina nanocomposite de a-C:H con un contenido en IF-WS₂ del 2% (v/v). Además se muestra como referencia el ensayo *ball-on-disc* de una lámina de a-C:H sin fulerenos crecida simultáneamente a la anterior. Los ensayos se realizaron con una bola de widia de 3 mm de diámetro a una humedad ambiente constante del 30%. Como se puede ver, la muestra con fulerenos presenta una fricción superior a la muestra de referencia en las primeras 800 revoluciones del ensayo. Esta elevada fricción se atribuyó a los procesos de pulido de la rugosidad superficial inducida por la presencia de IF-WS₂, como se comentó en el apartado 5.3. A partir de las 1700 revoluciones, la fricción de la lámina nanocomposite se hace menor que en la referencia por el efecto de lubricación producido por las nanopartículas de IF-WS₂. El coeficiente de fricción se estabiliza en un valor de 0.085, un 15 % menos que la referencia de

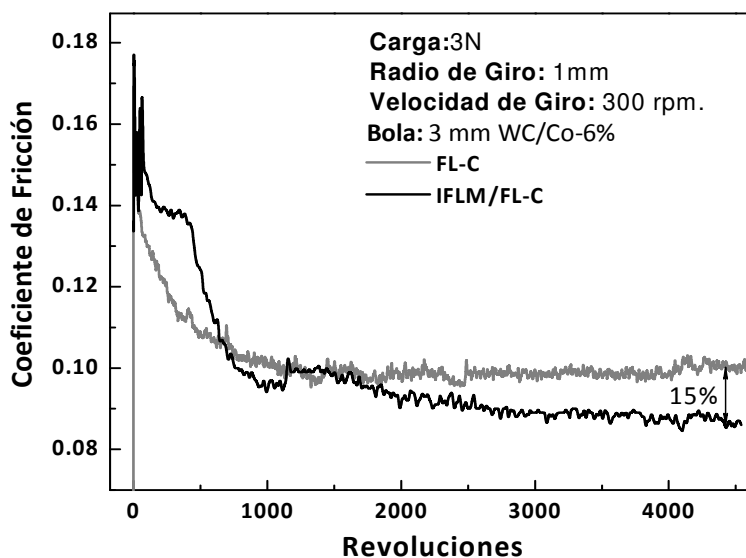


Figura 5.23. Ensayos *ball-on-disc* de dos láminas delgadas a-C:H crecidas por ECR-CVD con y sin fulerenos.

a-C:H sin nanopartículas de fullereno. Entre las 800 y las 1700 revoluciones no puede establecerse un comportamiento concreto ya que ambos procesos compiten.

5.6.2. Ensayos tribomecánicos a humedad variable.

Para evaluar los efectos de la humedad en la fricción de las láminas delgadas preparadas se realizaron ensayos *ball-on-disc* frente a bolas de widia en atmósfera variable. En la **figura 5.24** se muestra la curva de fricción de la lámina de a-C:H. En azul se muestra la rampa de humedad a la que se realizó el ensayo. La región sombreada fue adquirida en agua líquida mediante la aplicación de una gota de agua destilada en el tribocontacto, la cual queda formando un menisco entre la bola y la capa. Como se puede ver las curvas de humedad y fricción siguen la misma tendencia. La fricción de la lámina de a-C:H aumenta desde 0.088 para una humedad del 13% hasta 0.157 para una humedad del 60%. Esta tendencia es la misma que la que se ha descrito en la literatura [3]. Cuando el tribocontacto se encuentra en medio acuoso líquido, la fricción cae otra vez hasta un valor de 0.086. Ha de notarse la gran

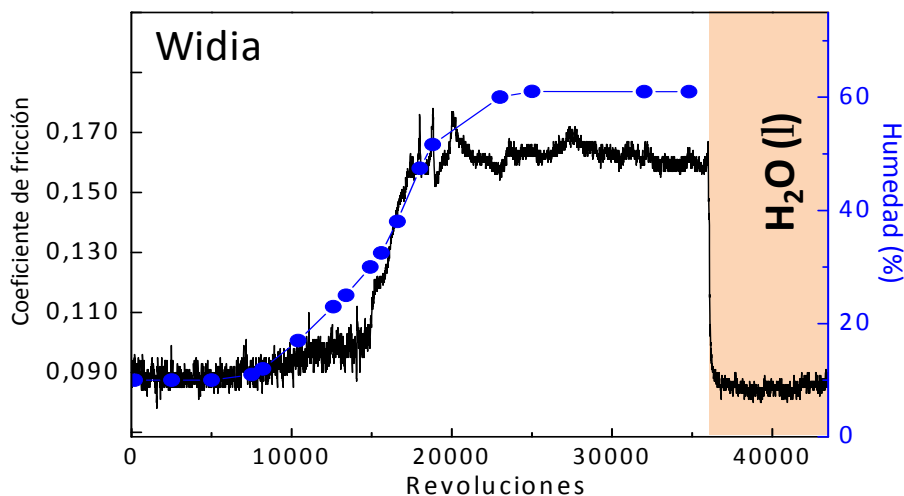


Figura 5.24. Ensayo de fricción de una lámina de a-C:H frente a widia. En azul se muestra la humedad del medio en cada instante.

diferencia entre el coeficiente de fricción observado en atmósfera húmeda no condensada y agua líquida.

En el caso de la muestra con un 2% en volumen de nanopartículas de IF-WS₂ (**figura 5.25**), la tendencia se invierte. Para humedades altas por encima del 90%, el coeficiente de fricción de esta lámina nanocomposite es de 0.05, aumentando gradualmente hasta un valor de 0.115 para valores de humedad en torno al 15%. En medio líquido acuoso, la fricción es de 0.05, valor muy similar al obtenido en atmósfera húmeda no condensada al contrario de lo ocurrido en caso de la muestra a-C:H. El valor de fricción en agua condensada aumenta con el tiempo desde 0.05 hasta 0.06 conforme avanza el ensayo como se ve en la figura, recuperando su valor inicial de 0.05 al renovar el agua del contacto. Esta variación es debida a la acumulación de polvo erosionado de los materiales en contacto, el cual se acumula al tener más movilidad en agua que en medio seco, con lo que la renovación del medio líquido durante el ensayo es importante a la hora de mantener esta baja fricción.

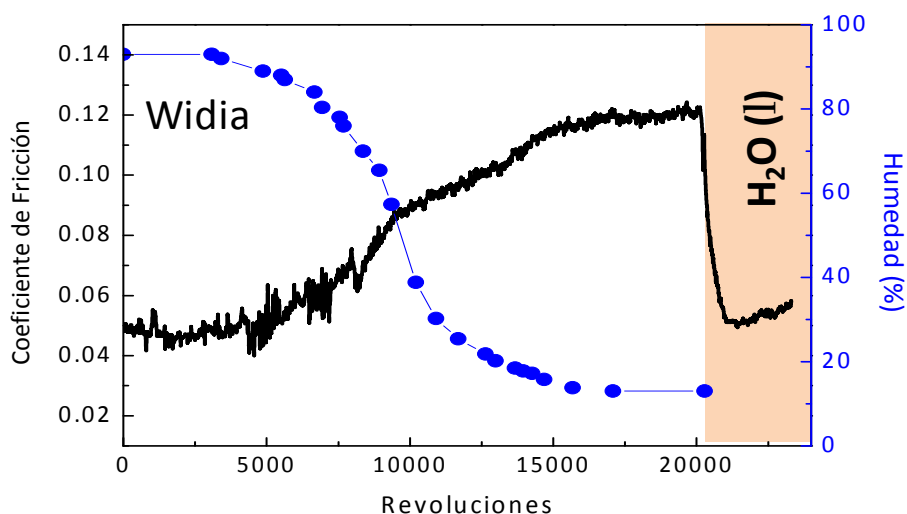


Figura 5.25. Ensayo de fricción de una lámina de a-C:H/IF-WS₂ (2%) frente a widia. En azul se muestra la humedad del medio en cada instante.

En la **figura 5.26** se muestran los valores de fricción frente a humedad extraídos de las gráficas de las **figuras 5.24** y **5.25**. Como se ha comentado anteriormente, las tendencias son opuestas, cruzándose las curvas en torno a un 32 % de humedad. Por debajo de ese valor, la fricción es inferior para la muestra sin fulerenos mientras que para humedades mayores al 32%, la fricción es inferior en el caso de la muestra con fulerenos. Esto está en cierta contradicción con los valores de fricción mostrados en la **figura 5.23**. Esta discrepancia se achaca al error en la medida de la humedad en los ensayos a humedad variable, debido a generación de gradientes de humedad dentro de la cámara de medida. A la vista de los valores de fricción en medio líquido respecto de los de atmósfera con alta humedad, puede observarse un salto brusco de 0.07 nm en el valor del coeficiente de fricción en la muestra sin fulerenos. Esto indica un cambio drástico en el mecanismo de fricción en esta lámina que no ocurre en la muestra con fulereno, en la que el descenso de la fricción se produce de una manera mucho más gradual a partir de humedades del 25%.

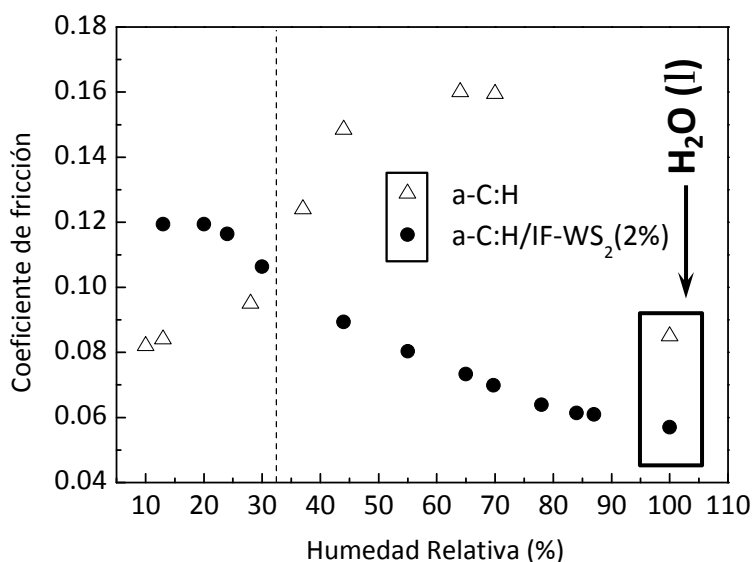


Figura 5.26. Valores de fricción frente a la humedad relativa de las muestras de a-C:H sin y con fulerenos inorgánicos.

5.6.3. Ensayos tribomecánicos frente a bola de acero.

En la **figura 5.27** se muestran superpuestas las curvas de fricción a humedad variable de las muestras a-C:H sin y con nanopartículas de IF-WS₂, esta vez frente a una bola de acero inoxidable AISI 316 de 3 mm de diámetro. El resto de condiciones de los ensayos son idénticas a las del apartado anterior (radio de giro de 1 mm, velocidad de giro 300 rpm y 3N de carga). La humedad en cada momento del ensayo se muestra en azul en la misma gráfica. Como se puede ver, la fricción presenta una fuerte dependencia con la humedad ambiental, siendo mucho mayor para ambientes secos. La muestra con

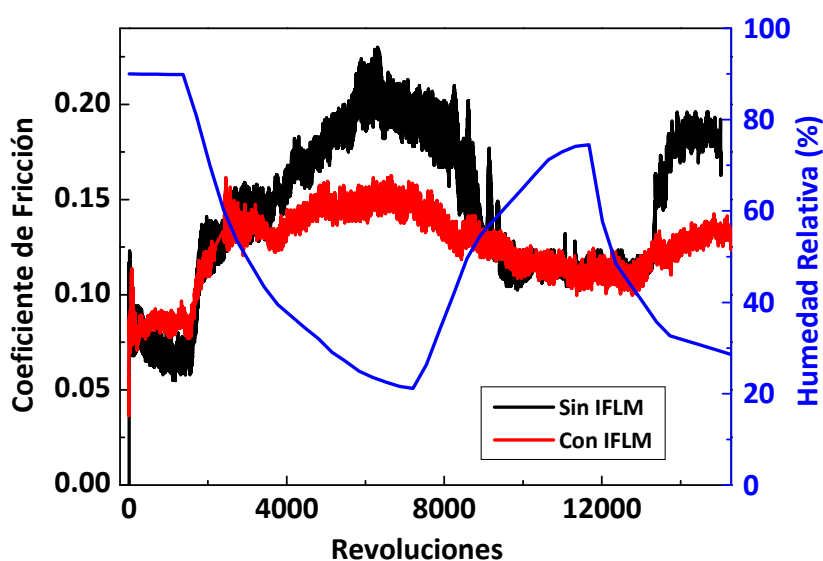


Figura 5.27. Curvas de fricción correspondientes a una lámina delgada de a-C:H (rojo) y a a-C:H/WS₂ (Negro) a humedad variable (azul).

nanopartículas presenta una fricción que va desde 0.08 para ambiente seco hasta 0.16 en ambiente húmedo. Este efecto es más notable en el caso de la muestra sin nanopartículas de IF-WS₂, para el cual los valores de fricción varían de 0.07 para ambiente húmedo hasta 0.20 para seco.

En la **figura 5.28** se muestran los valores de fricción de cada una de las muestras en función de la humedad, obtenidos de las curvas representadas en la **figura 5.27**. Como se puede ver, al aumentar la humedad disminuye el coeficiente de fricción, al igual que se encuentra en la bibliografía [28]. Se puede ver que en la región central, comprendida entre un 45 y un 75 % de humedad, la fricción en ambas muestras se comporta de manera lineal frente a la humedad e indistinguible entre muestras con y sin nanopartículas. Para medios con baja humedad (<45%) la muestra sin nanopartículas de IF-WS₂ presenta una fricción significativamente mayor respecto a la muestra con partículas. Para el valor mínimo de humedad que pudo medirse (17%), la diferencia en la fricción es de en torno al 20%. Por otro lado, para valores altos de humedad (>75%), la muestra con nanopartículas presenta una fricción ligeramente superior a la muestra sin nanopartículas. Este efecto diferencial en función de la humedad puede explicarse como un cambio en los

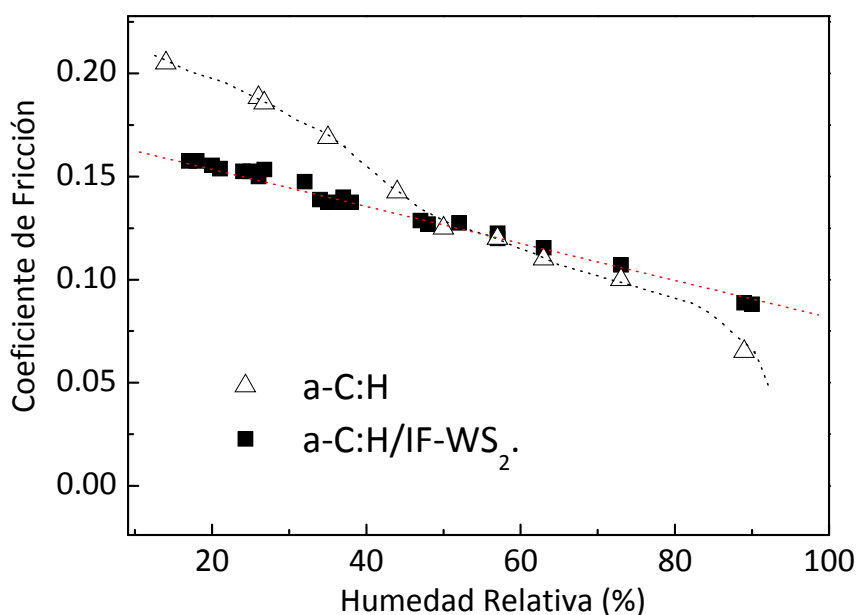


Figura 5.28. Valores del coeficiente de fricción en función de la humedad relativa correspondientes a una lámina delgada de a-C:H (rojo) y a a-C:H/WS₂ (Negro).

mecanismos implicados en el proceso de fricción. Así, la baja fricción es debida a la formación de una tribocapa de carbono grafitizado. En estas condiciones, la presencia de agua es importante, ya que la intercalación de ésta entre las láminas de grafito es la responsable directa de la baja fricción del sistema al permitir el deslizamiento de estas láminas. En estas condiciones, la presencia de WS_2 , puede producir nanopartículas de WO_3 por reacción con el agua, que no son lubricantes y que se quedan en la tribocapa aumentando la fricción [1].

Por el contrario, en condiciones de baja humedad, el carbono deja de ser autolubricante, mientras que las nanopartículas de WS_2 se rompen por efecto de la presión liberando al medio las láminas de WS_2 [29] que se adhieren a los elementos en fricción creando una tribocapa, lo que explica el mejor comportamiento de la lámina nanocomposite. En el rango intermedio, ambos efectos de compensan.

Para confirmar este efecto, se examinaron las huellas de desgaste mediante SEM/XEDS. No se observó ninguna diferencia significativa en las muestras medidas a alta humedad. Por el contrario, al examinar muestras medidas a baja humedad, sí que pudieron observarse cambios composicionales en la huella de desgaste respecto del resto de la capa. Como se puede ver en la **figura 5.29.a)**, pueden distinguirse tres regiones en la superficie de la muestra: la muestra en si, (#2) donde se observan multitud de puntos blanquecinos correspondientes a grandes aglomerados de nanopartículas, así como a irregularidades en la capa; la huella de desgaste (#1) donde estas irregularidades no aparecen como consecuencia del pulimento producido por la bola. A cambio, se observa una banda blanquecina que recorre la línea de desgaste por el centro; por último, ambos bordes de la huella de desgaste, donde se acumula el polvo producto de la erosión y el desgaste de la capa (*debris*) (#3 y #4). En la **figura 5.29.b)**, se muestran los espectros de XEDS tomados a 5 kV correspondientes a cada una de las regiones indicadas. En los espectros pueden verse las respectivas señales de

carbono (K_{α} : 290 eV), oxígeno (K_{α} : 550 eV) y wolframio (M_{α} : 1800 eV). Las principales diferencias se observan en esta última señal, la que consideramos indicativa de la presencia de nanopartículas. No se observaron diferencias en la señal de wolframio correspondientes a la muestra virgen (#2) y a ambos bordes de la huella de desgaste (#3 y #4). Esto indica que los puntos brillantes no suponen una acumulación de WS_2 . Sin embargo, la medida tomada en la banda blanca dentro de la huella de desgaste (#1) sí que muestra una señal de wolframio que integra un área un 20% mayor que en el resto de las regiones, lo que indica que se ha formado una tribocapa de WS_2 (puesto que no se observan diferencias en la señal de oxígeno, puede suponerse que el exceso de W se debe a WS_2 y no a WO_3) responsable de la disminución de la fricción.

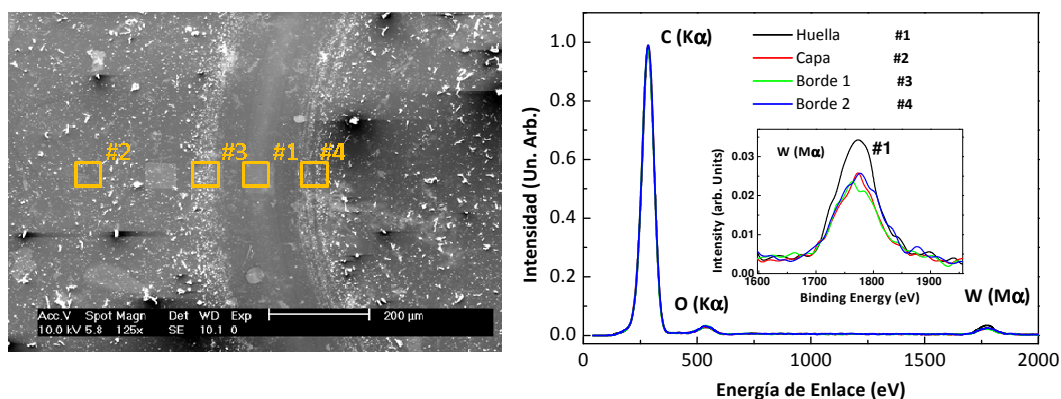


Figura 5.2.a) Imagen SEM de la huella de desgaste dejada tras un ensayo pin-on-disc sobre una lámina delgada de a-C:H/IFLM. Los cuadrados amarillos representan las regiones investigadas por XEDS. **y b)** Espectros XEDS obtenidos en cada una de las regiones indicadas en la imagen.

5.6.4. Resistencia al desgaste.

Por último, se evaluó el efecto de la incorporación de nanopartículas de IF- WS_2 en la resistencia al desgaste de la lámina de a-C:H. Se realizaron ensayos a una humedad constante del 30% frente a una bola de widia hasta la aparición de una huella apreciable. El coeficiente de desgaste expresado como

volumen de material desgastado en la huella normalizado a la carga aplicada y a la distancia recorrida se muestran en la **tabla 5.1**. Como referencia se muestra el coeficiente de desgaste obtenido por Buijnsters et al frente a widia con capas similares a las estudiadas aquí [3].

Muestra	Humedad Relativa (%)	Desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)
a-C:H [3]	30%	8.8×10^{-8}
“	>40%	2×10^{-7}
a-C:H	30%	5.2×10^{-8}
a-C:H/IFLM	30%	2×10^{-8}
“	48%	9.5×10^{-8}

Tabla 5.2. Valores de desgaste de una lámina de a-C:H/IFLM para varios valores de humedad. Además, se muestran los valores encontrados en la bibliografía para una capa de a-C:H con estructura fullerene-like, sin nanopartículas (Buijnsters et al [3]).

Las muestras de referencia a-C:H mostraron un desgaste de $5.2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a una humedad del 30%. En caso de la muestra con nanopartículas de IF-WS₂, presenta un coeficiente de fricción de $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ al 30% de humedad. Este valor aumenta por encima de $9.5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ cuando la humedad es del 48%. Las muestras de la referencia [3] presentan un valor de desgaste de $8.8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a 30% de humedad mientras que aumenta por encima de $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a humedades mayores del 40%. En todo caso, el valor de desgaste medido en nuestras capas nanocomposites fue inferior a las referencias.

Conclusiones

El pretratamiento de sustratos con suspensiones sonicadas de nanopartículas de IF-WS₂, permite obtener una distribución homogénea de aglomerados de partículas sobre la superficie del sustrato. Este proceso es repetible y proporciona aglomerados en superficie con un tamaño

dependiente del medio líquido empleado para suspender las nanopartículas. En el mejor de los casos, pentanol, se obtuvieron aglomerados sobre la superficie de 280 nm de media. La cantidad de nanopartículas fijadas sobre el sustrato puede ser controlada a través de la concentración de la suspensión así como del número de inmersiones del sustrato.

Los sustratos pretratados con suspensiones de nanopartículas pueden ser empleados para el crecimiento de láminas delgadas mediante diversas técnicas. Los recubrimientos de TiN realizados por pulverización catódica presentaron un recubrimiento conformal, con las nanopartículas localizadas en la intercara capa/sustrato y un pequeño abultamiento sobre cada nanopartícula. Por el contrario, las lámina de a-C:H crecidas por ECR-CVD presentaron nanopartículas distribuidas a lo largo de toda la capa. El tamaño de las nanopartículas dentro de la capa es considerablemente menor que el que presentaban antes del proceso de depósito, siendo habitual encontrarlas monodispersas.

Ante los ensayos tribomecánicos realizados, puede decirse la presencia de nanopartículas de IF-WS₂ dentro de una lámina de a-C:H supone un cambio de comportamiento frente a widia, en función de la humedad relativa de la atmósfera. Mientras que la referencia de a-C:H presenta un aumento en la fricción, a medida que aumenta la humedad, en una muestra con un 2% de contenido en IF-WS₂ disminuye la fricción a medida que aumenta la humedad.

En el caso de los ensayos frente a acero, la presencia de nanopartículas de IF-WS₂ dentro de una lámina de a-C:H supone una disminución de un 20% del coeficiente de fricción en medios con humedad inferior al 35% y un aumento de hasta un 30% para humedades superiores al 75%. No hubo efecto apreciable en cuanto a fricción a humedades intermedias. En cuanto al coeficiente de desgaste, este aumenta al aumentar la humedad siendo en todo caso inferior al mostrado por las referencias. Para humedad del 30 %se midió un desgaste de 2×10^{-8} mm³/N·m para un composite a-C:H/IFLM-2%. En

condiciones similares, 25% de humedad, la referencia mostró un desgaste de $8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$.

Bibliografía

- [1] A. Voevodin, "Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation," *Thin Solid Films*, vol. 370, Jul. 2000, pp. 223-231.
- [2] M. Naffakh, Z. Martín, N. Fanegas, C. Marco, M.A. Gómez, and I. Jiménez, "Influence of Inorganic Fullerene-Like WS₂ Nanoparticles on the Thermal Behavior of Isotactic Polypropylene," *J. of Polym. Sci B: Polym Phys.*, 2007, pp. 2309-2321.
- [3] J.G. Buijnsters, M. Camero, L. Vázquez, F. Agulló-Rueda, R. Gago, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre, and J.M. Albella, "Tribological study of hydrogenated amorphous carbon films with tailored microstructure and composition produced by bias-enhanced plasma chemical vapour deposition," *Diamond and Related Materials*, vol. 19, Jul. 2010, pp. 1093-1102.
- [4] J. Buijnsters, M. Camero, and L. Vázquez, "Growth dynamics of ultrasmooth hydrogenated amorphous carbon films," *Physical Review B*, vol. 74, Oct. 2006, pp. 155417 1-7.
- [5] M.A. Auger, O. Sánchez, and J.M. Albella, "Depósito de TiN sobre herramientas de corte para uso industrial," *Bol. Soc. Esp. Cerám V.*, vol. 2, 2004, pp. 488-490.
- [6] A.A. Voevodin, J.P.O. Neill, and J.S. Zabinski, "WC / DLC / WS₂ nanocomposite coatings for aerospace tribology," *Tribology Letters*, vol. 6, 1999, pp. 75-78.
- [7] M. Dai, "The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, Oct. 2000, pp. 1753-1757.
- [8] T. Scharf, S. Prasad, M. Dugger, P. Kotula, R. Goeke, and R. Grubbs, "Growth, structure, and tribological behavior of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS," *Acta Materialia*, vol. 54, Oct. 2006, pp. 4731-4743.
- [9] Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J.L. Hutchison, and R. Tenne, "Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS₂ (M = Mo, W) from the Respective Trioxides and the Reaction

- Mechanism," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, Jan. 1996, pp. 5362-5367.
- [10] L. Rapoport, "Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles," *Wear*, vol. 255, Aug. 2003, pp. 794-800.
- [11] S.D. Yu, L.X. Chang, H.B. Yang, B.B. Liu, Y.Y. Hou, L. Wang, M.G. Yao, T. Cui, and G.T. Zou, "Study of the hydrostatic pressure dependence of the Raman spectrum of W/WS₂ fullerene-like nanosphere with core-shell structure," *J. Phys: Cond. Mat.*, vol. 19, Oct. 2007, pp. 425228 1-6.
- [12] H. Friedman, O. Eidelman, Y. Feldman, A. Moshkovich, V. Perfiliev, L. Rapoport, H. Cohen, A. Yoffe, and R. Tenne, "Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surfaces," *Nanotechnology*, vol. 18, Mar. 2007, pp. 115703 1-8.
- [13] P. Barborini, E. Piseri, P. Milani, "A pulsed microplasma source of high intensity supersonic carbon cluster beams," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 105, 1999, p. L105-L109.
- [14] D.B. Mohan, F. Svahn, and a Cavaleiro, "Deposition of TiN-WS₂ Nanocomposite Coatings by a Hybrid Process: Reactive Sputtering and Clusters Gun," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, Jun. 2009, p. S923-S927.
- [15] R. Tenne and G. Seifert, "Recent Progress in the Study of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Structures," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, Aug. 2009, pp. 387-413.
- [16] V.S. Nguyen, D. Rouxel, R. Hadji, B. Vincent, and Y. Fort, "Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 18, Jan. 2011, pp. 382-388.
- [17] D.R. Karsa, *Design and selection of performance surfactants (Sheffield annual surfactants review)*, London: Ed. Blackwell, 1999.
- [18] David R Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004*, New Jersey: CRC, 2004.
- [19] J. Huang, F. Kim, A.R. Tao, S. Connor, and P. Yang, "Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting," *Nature materials*, vol. 4, Dec. 2005, pp. 896-900.

- [20] A. Stannard, "Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, Mar. 2011, p. 083001.
- [21] M. Naffakh, C. Marco, M. a Gómez, and I. Jiménez, "Unique isothermal crystallization behavior of novel polyphenylene sulfide/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 112, Nov. 2008, pp. 14819-28.
- [22] M. Auger, "Deposition of TiN/AlN bilayers on a rotating substrate by reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 157, Aug. 2002, pp. 26-33.
- [23] Z. Li, "Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, May. 2004, pp. 62-68.
- [24] J. He, "Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper," *Surface and Coatings Technology*, vol. 137, Mar. 2001, pp. 38-42.
- [25] D.F. Arias, P. Pineda, A. Pulzara, A. Devia, and M. Arroyave, "Producción de recubrimientos duros de bicapas TiN/ZrN por PAPVD por arco pulsado," *Revista Colombiana de Física*, vol. 33, 2001, pp. 456-459.
- [26] M. Sedlaček, B. Podgornik, and J. Vižintin, "Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results," *Mat. Char.*, vol. 59, 2008, pp. 151-161.
- [27] S. Lawes, M. Fitzpatrick, and S. Hainsworth, "Evaluation of the tribological properties of DLC for engine applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, Sep. 2007, pp. 5427-5437.
- [28] L. Xia and G. Li, "The frictional behavior of DLC films against bearing steel balls and Si₃N₄ balls in different humid air and vacuum environments," *Wear*, vol. 264, May. 2008, pp. 1077-1084.
- [29] O. Tevet, O. Goldbart, S.R. Cohen, R. Rosentsveig, H.D. Wagner, and R. Tenne, "Nanocompression of individual multilayered polyhedral nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21, 2010, p. 365705.

6. Multicapas de compuestos B-C-N.

6.1. Introducción

En este capítulo se va a abordar el estudio de multicapas formadas por capas nanométricas de materiales B-C-N. La síntesis de multicapas nanométricas es el tercer ejemplo de cómo la nanoestructuración afecta a las capas de BCN. Las fases presentes en una disposición paralela y alternada pueden producir una sinergia de sus propiedades como puede ser una mayor resistencia a la fractura al actuar las intercaras como barrera a la propagación de grietas o dislocaciones a nivel microscópico [1], de la misma manera que lo haría un cristal laminado o una madera contrachapada a nivel macroscópico. Este tipo de nanoestructuración aumenta la contribución de las intercaras respecto al conjunto del material [2]. Se contemplan dos casos de intercara. El primer caso trata de intercaras abruptas, en las que las fases en contacto están perfectamente separadas sin mezclado elemental. El segundo caso se trata de intercaras graduales, donde los componentes de cada fase se entremezclan

produciendo una nueva fase. Esta fase estable en la intercara no tiene por qué serlo en volumen, lo que permite estabilizar fases que se formen en una intercara entre dos materiales y que sería complejo crecer en volumen [3]. En el caso concreto del sistema B-C-N, el estudio de las multicapas es aún más complejo ya que los materiales crecidos pueden ser amorfos, tener múltiples estructuras cristalinas o presentar deformaciones respecto de esas estructuras ideales habiendo una gran variedad de posibilidades estructurales. Por tanto, se abre la posibilidad de formarse intercara graduales con nuevas fases interfaciales por sustitución de pares B-N y C-C en las estructuras comentadas anteriormente.

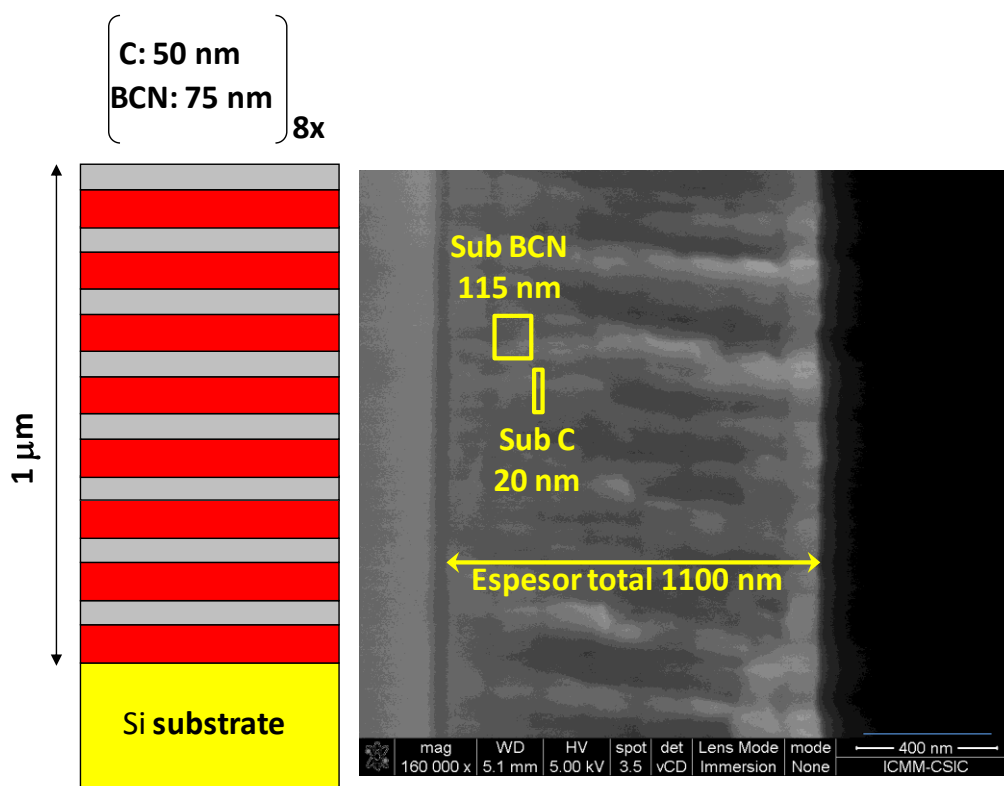


Figura 6.1. Estructura nominal de una multicapa C/BCN crecida por pulverización catódica. Al lado, imagen SEM con la estructura real de la misma multicapa.

Como ejemplo de los problemas que pueden surgir en la síntesis de este tipo de estructuras, se muestra una multicapa C/BCN crecida por pulverización catódica (**Figura 6.1**). El diagrama de la izquierda muestra las características buscadas durante la síntesis. Para aclarar los términos utilizados en adelante, se hablará de multicapa para referirnos a la estructura completa, que en este caso tendría una micra de espesor. La unidad que se repite lo denominaremos periodo. En este caso se pretende sintetizar 8 periodos de 125 nm. A las capas que conforman cada periodo las denominaremos subcapas. En este caso el periodo está compuesto por una subcapa de BCN de 75 nm y otra de carbono de 50 nm. Puesto que cada periodo está formado por dos subcapas, al periodo se le puede denominar también bicapa.

A la derecha se muestra una imagen SEM donde pueden verse los parámetros reales. Lo primero que puede verse es que el espesor real es un 10% superior al espesor nominal, lo que da una idea de la dificultad en el control del proceso de depósito PVD. Por otro lado, aunque la longitud de la bicapa es muy similar (125 nm nominal frente a 135 nm reales), la relación de espesores de las subcapas es muy diferente de lo esperado. En la capa real, el espesor de la subcapa de BCN (115 nm) es mucho mayor que el nominal (75 nm). Este aumento del espesor parece producirse a costa del espesor de la subcapa de carbono (20 nm reales frente a 50 nm nominales). Otro de los efectos que puede observarse es la acumulación de rugosidad durante el crecimiento. Como puede verse, las intercaras más cercanas al sustrato presentan baja rugosidad. Ésta va aumentando a medida que nos aproximamos a la superficie debido a la acumulación de defectos e imperfecciones. Este efecto es independiente del mezclado, es decir, pueden formarse intercaras rugosas y abruptas, no rugosas y difusas, etc...

El método de síntesis de estos compuestos se abordó en detalle en el capítulo 2 de esta tesis. En este capítulo se tratará la caracterización

exhaustiva de la composición y estructura a lo largo de la multicapa para conocer cómo cambian las fases BCN al cruzar las intercaras.

Se prepararon dos series de multicapas siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1.1.3, la primera compuesta por capas alternas de boro y carbono (multicapas B/C) y la segunda compuesta por carbono y nitruro de boro (multicapas C/BN). En ambos casos se eligieron unas condiciones de depósito buscando espesores iguales para cada subcapa que compone un periodo, mientras que en cada serie se prepararon muestras reduciendo el periodo de la bicapa sucesivamente a la mitad desde 20 a 1.25 nm doblando la velocidad de giro del portamuestras (ω) en cada depósito (**Figura 6.2**). El espesor de las capas se fijó en 200 nm. Para cada periodo de bicapa, se prepararon simultáneamente dos multicapas distintas, una a temperatura ambiente y secuencia Si/B(N)/C/B(N)... y otra con el sustrato calentado a 400°C y secuencia Si/C/B(N)/C... Esta muestra de alta temperatura irá etiquetada con “T” al final del nombre.

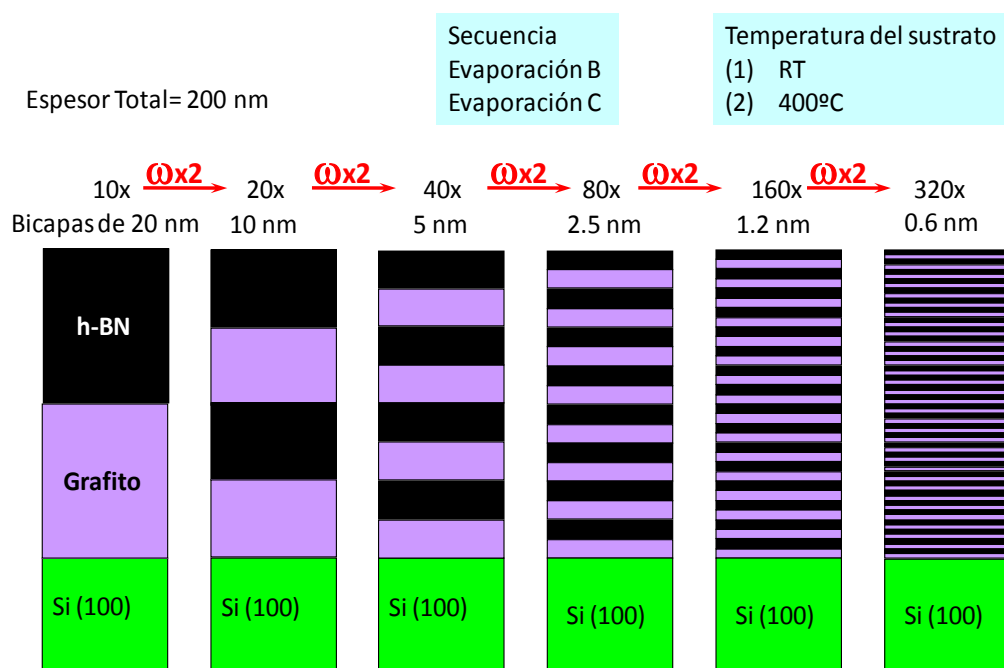


Figura 6.2. Esquema de una serie de multicapas C/BN con relación C:BN = 1.

6.2. Multicapas B/C.

6.2.1. Motivación.

El primer caso de multicapas B-C-N considerado fueron las multicapas B/C. Uno de los motivos por el que se eligió este sistema B/C es porque desde el punto de vista de la preparación requiere únicamente la evaporación de sustancias elementales. Por tanto, no sólo se evita la complicación tecnológica que supondría introducir fuentes de plasma como un cañón de iones o un cátodo de pulverización sino que se simplifica el análisis de las multicapas al eliminar también los efectos del bombardeo con iones. Boro y carbono son ejemplo de estructuras radicalmente distintas en las formas en la que se espera que se depositen. El boro tiene una estructura α -romboédrica[4] ($a_0 = 5.06$, $\alpha = 57^\circ$) mientras que el carbono en forma de grafito es hexagonal [5] ($a = 2.464$, $c = 6.736$). Ambos elementos pueden formar capas estructura amorfa. Por eso se hace interesante estudiar cómo se acomodan en la intercara. Se pretende determinar si se forman la multicapas y cuál es la longitud de periodo mínima para la que son estables. En caso de formarse multicapa, pretende determinarse qué clase de intercara se forma (abrupta/difusa) y si se forma una nueva fase en la intercara, como por ejemplo B_4C . Además pretende determinarse la naturaleza cristalina o amorfa de cada fase presente. Desde el punto de vista de las aplicaciones mecánicas, al crecer alternativamente una fase dura (B^0 : Dureza 30 GPa) y una blanda (grafito), es posible la aparición de un efecto sinérgico entre la dureza del boro y el carácter lubricante de grafito. También es posible la formación de fases aun más duras como B_4C (40 GPa). Otra posibilidad es que las tensiones creadas en la intercara estabilicen otras estructuras del carbono como por ejemplo el carbono amorfo tipo DLC.

En la **tabla 6.1** se muestran las condiciones de depósito y los parámetros principales de las multicapas crecidas. En las dos últimas columnas pueden verse comparados los valores de espesor total de la multicapa nominal y experimental (obtenido por perfilometría). Como se dijo anteriormente, el control de los flujos de evaporación lleva implícito un error, que se ha mostrado de hasta el 20% en el caso de las muestras 1 y 2.

Muestra	I_B	I_C	ω	C/B	e_B	e_C	Espesor total (nm)	
	(mA)	(mA)	(°/min)		(nm)	(nm)	Nominal	Real
B/C-1	147	205	2500	1:1	0.62	0.62	200	240
B/C-2	192	215	2400	1:1	1.25	1.25	200	160
B/C-3	192	215	1200	1:1	2.5	2.5	200	180
B/C-4	192	215	600	1:1	5	5	80	100
B/C-5	192	215	300	1:1	10	10	200	220

Tabla 6.1. Condiciones de preparación y parámetros de interés de las muestras B/C preparadas (valores nominales). (I_i : Corriente de evaporación. w : velocidad de giro del portamuestras. C/B: Relación de espesores de las subcapas. e_i : espesor nominal de las subcapas).

Como se mostrará más adelante, los espesores de cada subcapa no son constantes ya que van disminuyendo con el tiempo de evaporación de la fuente de material según se explicó en el capítulo 2.

6.2.2. Estudio de la estructura de multicapas.

Como primera caracterización de las muestras preparadas se obtuvo el perfil composicional mediante espectroscopía óptica de descarga luminiscente (GDOES). Solo se mostrarán los casos en que se ha observado cambios en el perfil de composición, que ocurre entre periodos de 5 y 10 nm. En la **figura 6.3** se muestran los perfiles GDOES de las muestras C/B-4 **a)** y C/B-4T **y b)**. La ordenada representa la cuantificación atómica en % mientras que la abscisa representa el tiempo de erosión del plasma. Es posible relacionar el tiempo de

erosión con la profundidad a través de los índices de erosión de cada fase [6], sin embargo esta conversión induce a un gran error en caso de carecer de suficiente información acerca de la composición y estructura de las capas. Por tanto, las dimensiones de las capas se determinaran más adelante mediante microscopía de transmisión de electrones. Como se puede ver, ambas curvas presentan un perfil oscilatorio en las composiciones de B y C con los máximos alternados, lo que indica una estructura de multicapas. Lo primero que llama la atención es que ninguno de los elementos llega a cero en la capa donde es minoritario, lo que puede deberse a un intermezclado durante el propio análisis por GDOES, a artefactos de la propia técnica de medida como las desviaciones en la forma ideal del cráter [7,8] o la acumulación de rugosidad a medida que se profundiza en la muestra [9], como se mostró en la introducción a este capítulo (apartado 6.1). Los resultados de TEM que se mostrarán más adelante indican que no hay tal intermezclado en las láminas y que este efecto debe deberse a artefactos del GDOES. Las muestras con periodo mayor (B/C-5 y 5T) mostraron un perfil similar, si bien, la mayor longitud de periodo permite que las oscilaciones lleguen a anularse en el mínimo.

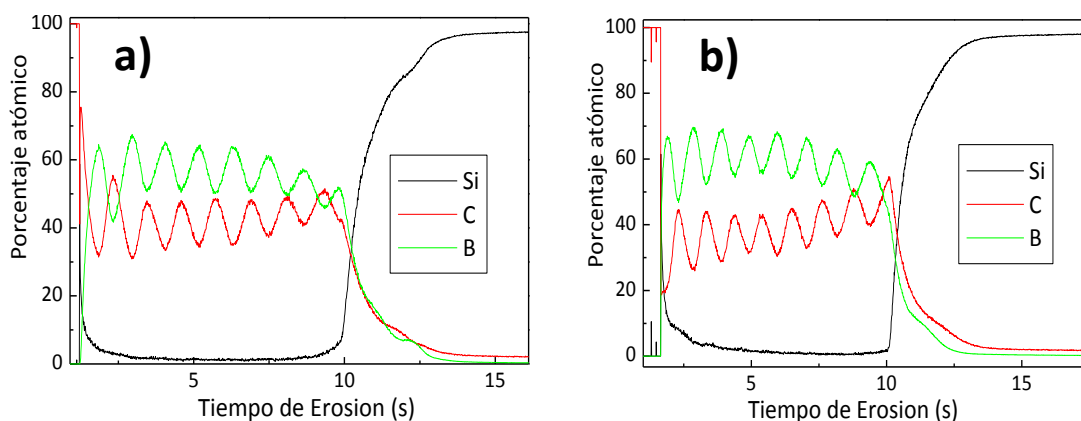


Figura 6.3. Perfiles GDOES de las muestras B/C-4 **a)** y B/C-4T **b)**.

Las muestras B/C-3 (**figura 6.4**) presentan un perfil radicalmente distinto. Las curvas correspondientes a cada elemento indican una distribución

homogénea de éstos a lo largo de todo el espesor de la capa sin nada que nos indique que se ha formado una estructura de multicapa. En estas condiciones se ha formado un compuesto binario BC_x , o una estructura que GDOES no puede resolver, como multicapas muy rugosas o dominios segregados de B y C sin orden de apilamiento. Por todo ello, se hace necesario obtener imágenes detalladas de las muestras en corte transversal como confirmación de las observaciones de GDOES.

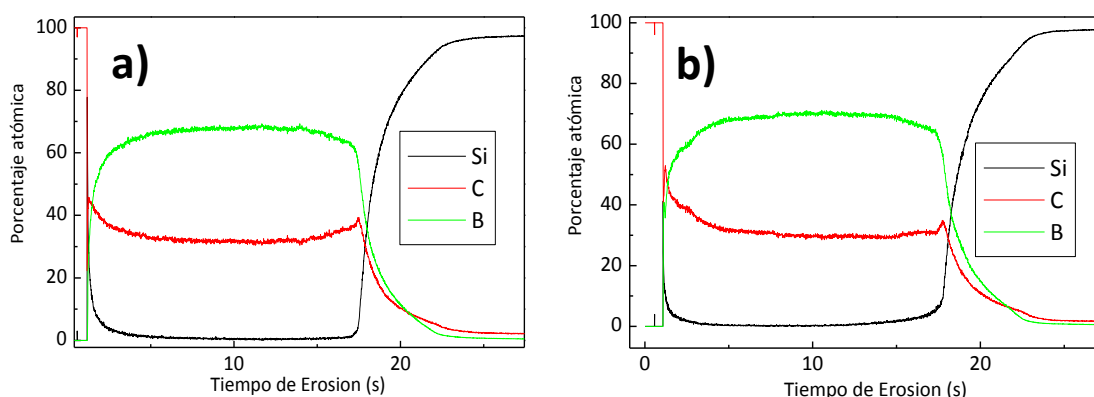


Figura 6.4. Perfiles GDOES de las muestras B/C-3 **a)** y B/C-3T **b)**.

6.2.3. Análisis por microscopía TEM y espectroscopía EELS.

En la **figura 6.5** se muestra una imagen TEM de media resolución de la muestra C/B-4. De izquierda a derecha puede distinguirse el sustrato de Si, la estructura de multicapas en el centro y la resina empleada en la preparación a la derecha. El espesor total de la capa según la imagen TEM es de 100 nm, valor coincidente con el obtenido por perfilometría. Dentro de la estructura de multicapas, pueden distinguirse las capas de carbono, más oscuras y las de nitruro de boro más claras con intercaras aparentemente abruptas. Como puede verse, el espesor de las capas disminuye a medida que nos movemos del sustrato a la superficie, como consecuencia de la disminución de la velocidad de evaporación con el tiempo (**sección 2.1.1.1**).

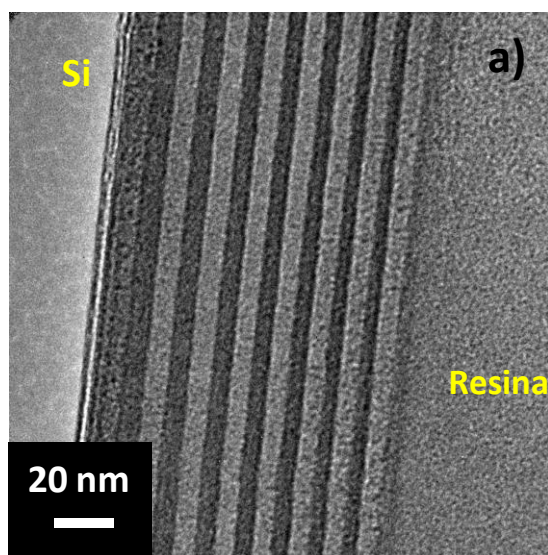


Figura 6.5.a). Imagen de media resolución la multicapa B/C-4 y **b)**, variación del espesor de las subcapas con el número de periodo.

En la **figura 6.6**, se muestra una imagen de alta resolución de la muestra B/C-4 en corte transversal. El sustrato estaría situado verticalmente a la izquierda de la imagen. Sobreimpresionado se puede ver el perfil de composición correspondiente a la misma muestra obtenida a partir de los espectros EELS en barrido lineal. El análisis EELS se llevó a cabo en un microscopio TECNAI G² F20 que proporciona una sonda de 0.8 nm mientras que la imagen se obtuvo en un equipo Phillips CM30 con resolución de 0.19 Å. Como puede verse, en la capa donde el carbono es mayoritario, éste supera el 95% del total, siendo el restante 5% boro. Sin embargo, en la capa donde el boro es mayoritario, éste no supera el 75% del total, siendo el 25% restante carbono. Esto es debido a que los átomos de carbono evaporado tiene un índice de pegado considerablemente inferior a uno, con lo que son capaces de rebotar varias veces en el sustrato y las paredes del sistema de vacío antes de depositarse en sitios donde geométricamente sería imposible si siguiese una trayectoria rectilínea (efecto de autosombreado [10]).

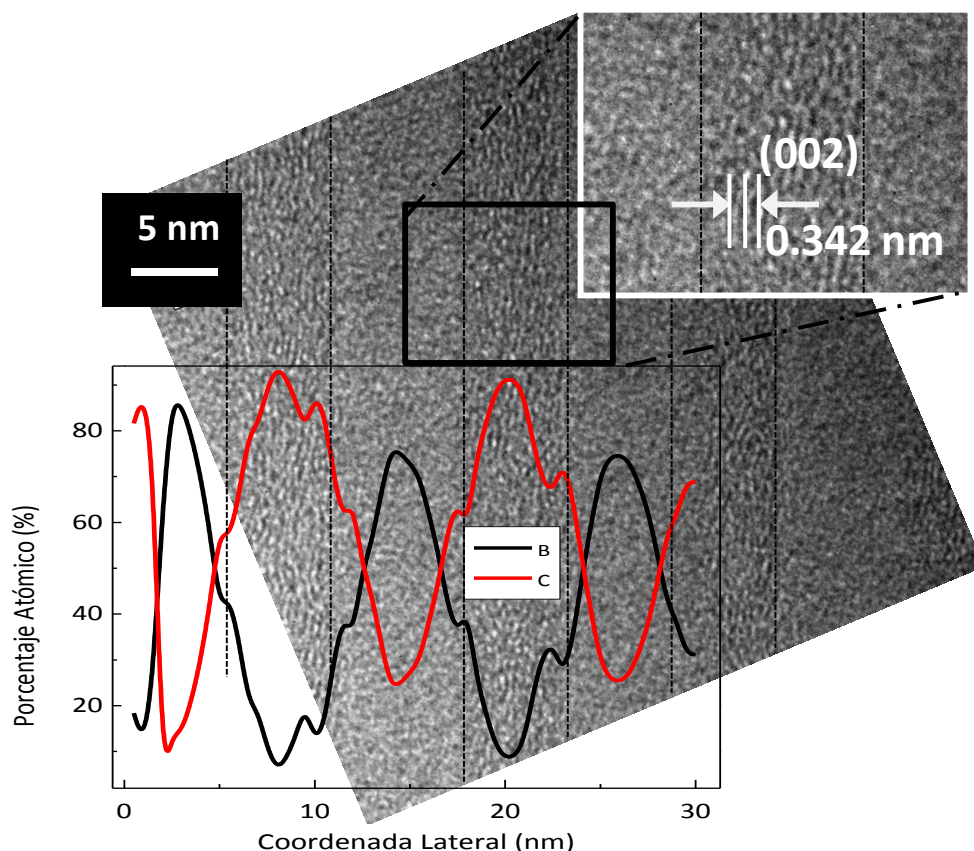


Figura 6.6. Imagen TEM de alta resolución de la multicapa B/C-4. La gráfica sobreimpresionada representa el perfil composicional obtenido a partir de los espectros EELS. Los planos hexagonales aparecen marcados con flecha blanca.

La anchura aparente de la intercara el perfil obtenido a partir de los espectros EELS ha de atribuirse al efecto de convolución de la anchura intrínseca de la sonda. Las pequeñas oscilaciones que aparecen a 9, 12, 17 y 23 nm se atribuyen al error de la cuantificación. Atendiendo a la imagen, no se observa ningún tipo de estructura dentro de las capas de boro. Sin embargo, la lámina de carbono sí que permite observar los planos hexagonales (002), paralelos al sustrato (marcados con flecha blanca en la ampliación). Estos planos se encuentran defectuosamente apilados en una estructura de planos hexagonales deformados. Para confirmar las observaciones realizadas a partir de las imágenes de alta resolución, se obtuvieron espectros EELS a lo largo de

varios periodos de la multicapa. Los espectros se muestran en la **figura 6.7**. Puesto que los espectros no están normalizados en intensidad, puede identificarse cada uno de ellos en función de su intensidad. El filtro de energía de los electrones (GIF Tridiem) proporciona una isocromicidad de los electrones menor a 1.25 eV. Los espectros más intensos en el borde del boro pertenecen al interior de la capa de boro. A medida que disminuye la intensidad pueden asignarse a las fases de la intercara y los menos intensos serían de boro en la capa de carbono. La situación en el borde de carbono sería la contraria.

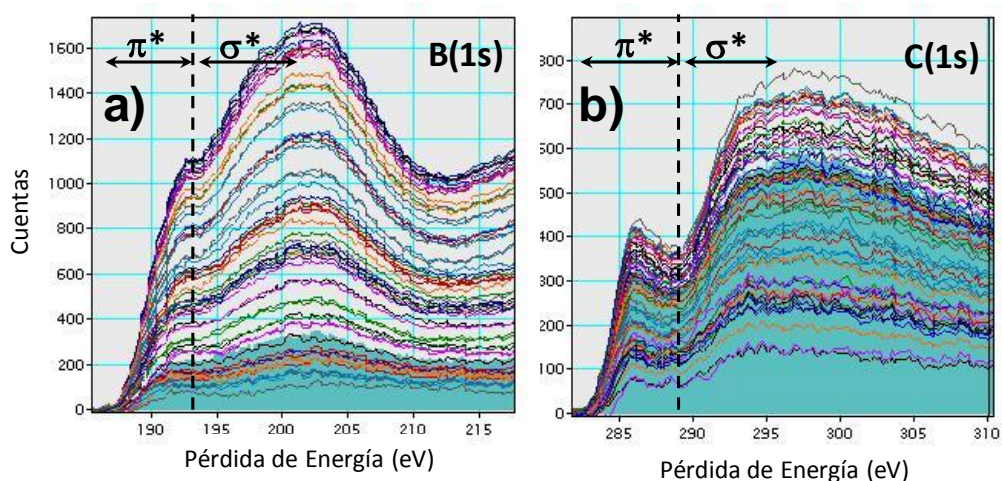


Figura 6.7. Espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) obtenidos a lo largo de un periodo de la multicapa B/C-4. **a)** Borde B(1s). **b)** Borde C(1s).

En la **figura 6.8** se muestran, para cada borde, un espectro tomado en el centro de la capa de boro y otro espectro tomado en el centro de la capa de carbono junto con los espectros EELS de muestras de referencia de boro, B_4C y grafito. Se puede ver como en el borde B(1s), el espectro de la capa de boro puede correlacionarse con la referencia B^0 , mientras que el de la capa de carbono se asemeja más a la referencia de B_4C . La referencia de B_4C muestra un pico más acusado a 191 eV y un valle más marcado a 193 eV. En el borde C(1s), se puede ver que la región π^* es prácticamente coincidente. La principal diferencia es una menor intensidad en la zona entre bordes π^* y σ^* en caso

del carbono en la capa de boro y la aparición de un pico a 287.0 eV de 1.2 eV de anchura en la base, en el mismo espectro, que es característico de B_4C [11,12]. Este pico aparece sistemáticamente en los espectros donde C es minoritario, como se puede ver en la **figura 6.7.b)**, por lo que no se le considera ruido.

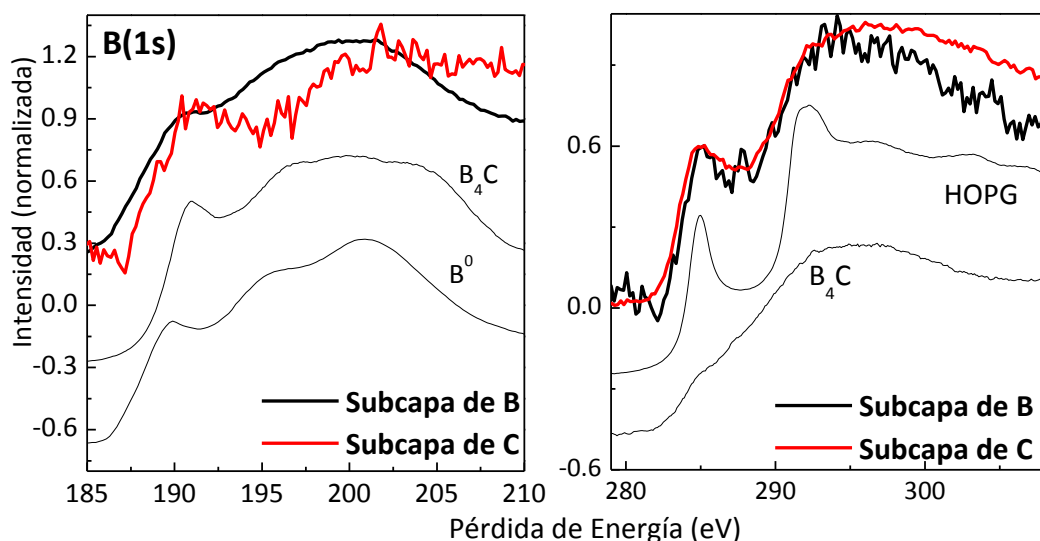


Figura 6.8. Comparación de los de los espectros más característicos en cada subcapa para los bordea a) B(1s) y b) C(1s)

En ambos bordes pueden distinguirse una región π^* y otra σ^* . En el caso del boro, la región π^* va desde 187 eV hasta 193 eV y la σ^* desde 193 hasta 202 eV. Para el borde C(1s), la región π^* va desde 283 eV hasta 289 mientras que la σ^* va desde 289 hasta 295. Puesto que la resolución del EELS es de 1 eV, es poco eficaz identificar componentes concretas del espectro, ya que estas aparecen convolucionadas al ser su separación inferior a la resolución experimental. Por eso se hace más efectivo representar la relación π^*/σ^* a lo largo de un periodo. Esta relación puede considerarse como una medida indirecta de la relación entre estados sp^2/sp^3 en el material [13] y, por tanto, con la estructura de este. En la **figura 6.9** se presenta esta relación, tomando las áreas de las regiones entre los intervalos de energía mencionados

anteriormente. En azul se representa la variación del contenido de carbono, para una mejor visualización.

Como se puede ver, el carbono tiene mayor densidad de estados π^* en la capa en la que es elemento mayoritario. Esta mayor densidad de estados π^* se relaciona con la estructura de planos hexagonales deformados y preferencialmente orientados. Al moverse a las capas de boro, la densidad de estados π^* disminuye gradualmente como consecuencia de la formación de fase B_4C , que tiene una menor densidad de estados π^* en relación con el carbono gráfico. En el borde del boro ocurre algo similar. El B_4C presenta mayor densidad de estados π^* que el B^0 , como se puede ver en los espectros de referencia de la **figura 6.8**. Al observar la relación π^*/σ^* la **figura 6.9**, el boro se presenta como boro metálico (B^0) dentro de la capa de boro y como B_4C dentro de la capa de carbono cambiando gradualmente de una fase a otra. Se ha dicho que en ambas capas existe fase B_4C mientras que por otro lado se ha defendido que los espectros de cada elemento en la capa en la que son mayoritarios muestra el elemento en estado nativo (B^0 y carbono gráfico).

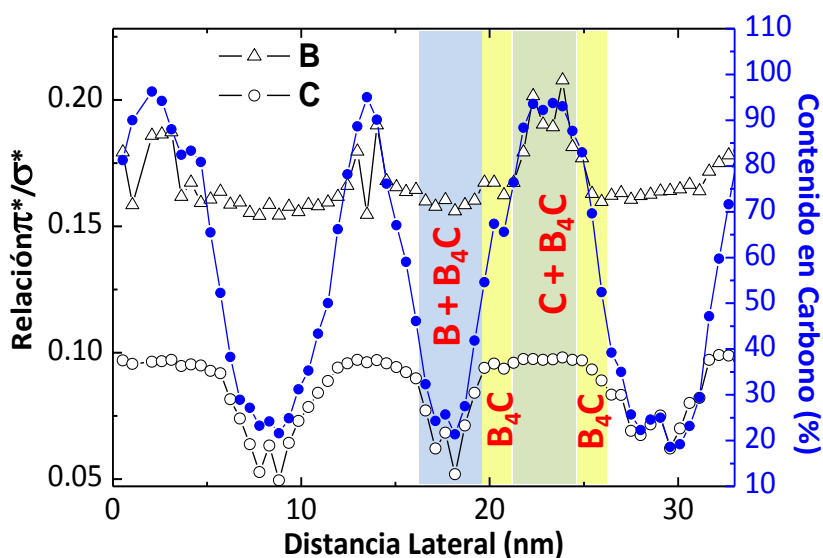


Figura 6.9. Relación π^*/σ^* de los bordes B(1s) y C(1s) a lo largo de varios periodos de la multicapa B/C-4.

Esto se explica por el hecho de que el compuesto B_4C siempre es minoritario, con lo que aparece enmascarado por las fases mayoritarias. Por tanto, sólo se observa cuando es la única fase presente de un elemento concreto. Como se vio en las imágenes, las capas de B y C tienen el mismo espesor. Sin embargo, las fases detectadas en el diagrama π^*/σ^* no son igual de anchas, siendo B_4C siempre más ancho que los elementos puros, que se concentran en una banda más estrecha en el centro de su subcapa. De aquí, puede deducirse que se ha formado B_4C en las intercaras, ya que existen regiones donde la relación π^*/σ^* se corresponde a B_4C en ambos elementos simultáneamente, como puede verse en las bandas amarillas de la **figura 6.8**. De la misma imagen, se obtiene una anchura de la fase B_4C presente en la intercara de 1.6 nm.

Puesto que no se detectó estructura de multicapas por GDOES en muestras de menor periodo nominal, como la multicapa B/C-3, también se obtuvieron imágenes TEM y espectros EELS a fin de confirmar y validar si se formó un binario o dominios segregados no laminares.

En la **figura 6.10 a)** se muestra una imagen TEM en corte transversal de la multicapa B/C-3, con periodo nominal de 5 nm. Como se observa en la imagen, pueden distinguirse pequeños dominios de contraste más oscuro de entre 3 y 8 nm de diámetro, lo que indica que las muestras B/C-3 son en realidad nanocomposites de B y C o de distintas fases binarias. Al observar en detalle la muestra (**figura 6.10.b)**) pueden distinguirse en las regiones oscuras ciertos dominios de planos apilados de entre 1 y 2 nm de tamaño. Estos dominios se disponen orientados al azar y presentan una distancian interplanar de 0.24 nm. Esta distancia se corresponde con la difracción más intensa de la fase B_4C ortorrómbica [14]. En la zona clara de la imagen no pudo identificarse ningún tipo de estructura, dando aspecto de material amorfo. La composición calculada para ambas regiones a partir de los espectros EELS es $B_{2.08}C$ para la zona clara y $B_{1.85}C$ para la zona oscura. Esta diferencia en composición sería la causa de las diferencias estructurales observadas. Este

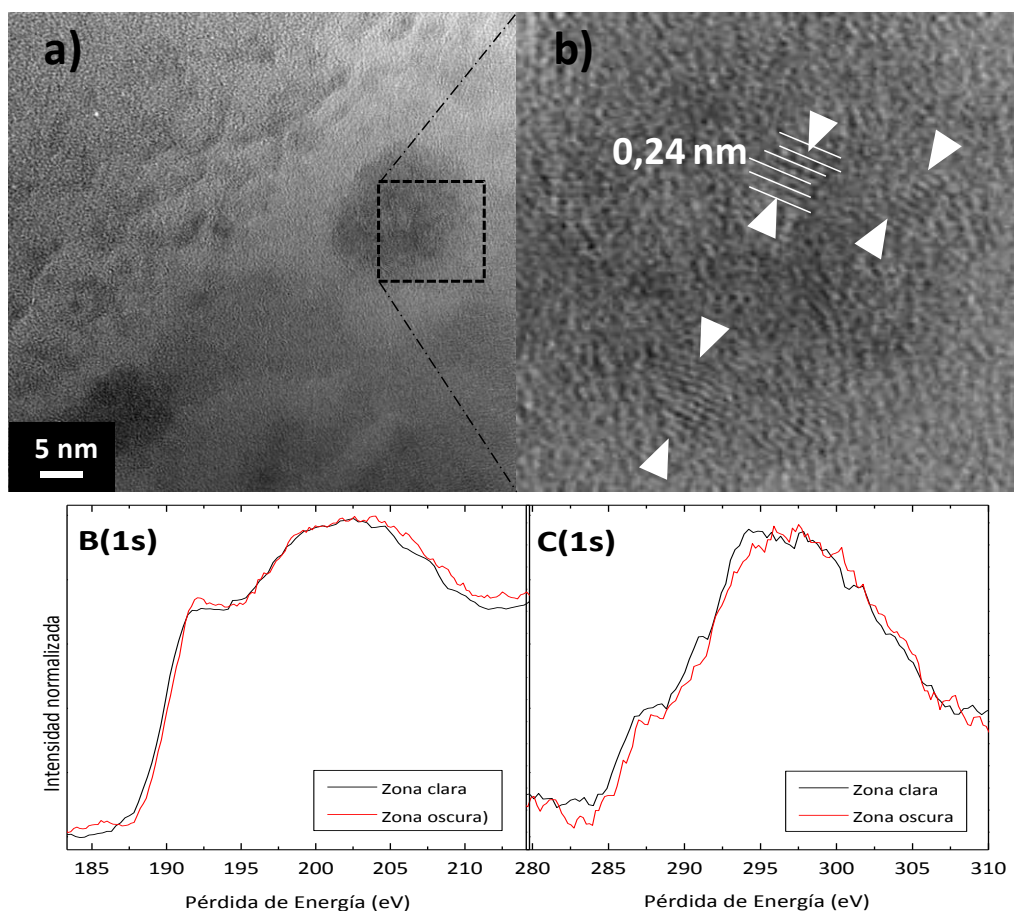


Figura 6.10.a). Imagen TEM en corte transversal de la “multicapa” B/C-3, **b)** ampliación del dominio de contraste oscuro, y **c)** bordes EELS B(1s) y C(1s) tomados en las regiones de contraste claro y oscuro.

valor puede estar alterado por la anchura de la sonda y por la superposición de fases en la imagen, efectos que atenuarían la diferencia en composición. El efecto de superposición no se da en las multicapas, ya que los dominios en la dirección del haz de electrones no se superponen. En la parte **c)** del panel se pueden ver los bordes EELS B(1s) y C(1s) tomados en ambas regiones. La principal diferencia observada está en el borde del boro. El pico π^* del espectro correspondiente a la zona oscura se muestra más definido que el correspondiente a la zona clara, donde se muestra como un hombro ancho.

Esto se achaca a la mayor contribución de fase B_4C , provocada por la cantidad de carbono en exceso de esa región, mientras que la zona de contraste claro sería más rica en B^0 .

6.2.4. Propiedades mecánicas.

En este apartado se discutirán algunas medidas de propiedades mecánicas de las capas en comparación con las referencias de grafito, boro metálico y B_4C . Se realizaron medidas de nanoindentación para obtener la dureza (**H**) y el módulo elástico (**E**). Estos resultados se muestran en la **figura 6.11** en función del periodo nominal de cada muestra.

Sólo los puntos correspondientes a un periodo nominal de 10 nm representan una estructura con apilamiento de multicapa, como se ha mostrado anteriormente. Para periodos menores, se trata de un composite con mezcla de dominios de B, C y B_4C . Las multicapas han mostrado valores de dureza de 8 GPa para la muestra crecida a temperatura ambiente y de 10 GPa en caso de la muestra crecida a 400 °C. Estos valores son hasta un 40% inferiores a los mostrados por el compuesto binario de referencia y están muy lejos de los valores de referencia del boro metálico (30 GPa [15]) y del B_4C (40 GPa [16]). Lo mismo sucede en caso del módulo elástico, que en el caso de la muestra crecida a temperatura ambiente muestra un valor de 110 GPa, un 40% inferior al compuesto binario de referencia. Las capas con periodo nominal menor a 10 nm se aproximan gradualmente a las propiedades del binario de referencia. En todos los casos se observaron unas mejores propiedades en las muestras crecidas a alta temperatura. Puesto que las multicapas no mostraron mejores propiedades que el binario de referencia, el estudio del sistema de multicapas B/C se concluyó aquí.

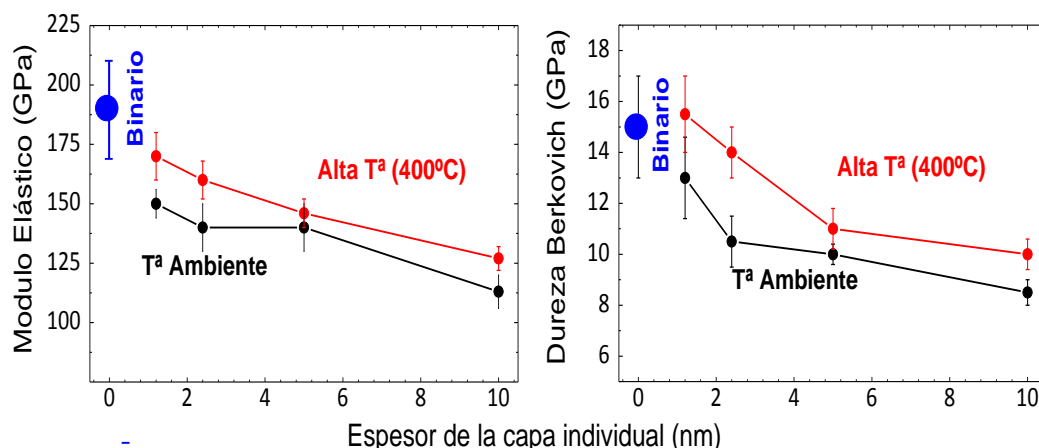


Figura 6.11. Valores de módulo elástico y dureza de de las multicapas B/C representadas frente al espesor nominal del periodo. Se muestra la dureza del compuesto binario isocomposicional de referencia.

Para finalizar, del estudio de las multicapas B/C puede decirse que se ha encontrado un límite de periodo para el cual la multicapa es estable que está entre 10 y 5 nm. El análisis por TEM/EELS nos dio una estructura de grafito en la capa de carbono, con los planos (002) con orientación preferente paralela al sustrato. El boro presente en esta capa está en forma de B_4C . La subcapa de boro presenta boro metálico con ligera participación de B_4C para la capa de boro. El B_4C también está presente de manera más significativa en las intercaras entre subcapas. Tanto las láminas con estructura de multicapas como los nanocomposites B/C que aparecen en las supuestas multicapas de periodo corto muestran una dureza y módulo elástico menores que el compuesto binario.

6.3. Multicapas C/BN.

6.3.1. Motivación.

El crecimiento de multicapas C/BN implica la introducción del cañón de iones como fuente de átomos de nitrógeno. Esto supone una complejidad adicional en el proceso de crecimiento al pasar de un proceso de deposición por condensación a una deposición asistida por los iones procedentes del cañón. Por otro lado, esta multicapa deja abierta la posibilidad a la formación

de un ternario real en alguna de las intercaras [17,18]. Tanto en carbono como en nitruro de boro se espera la formación únicamente de fase hexagonal, ya que no se impusieron las condiciones de depósito de fases cúbicas que incluyen el bombardeo con Ar a 500 eV y alta temperatura [19].

Desde el punto de vista científico, se pretende saber si se obtienen las fases con orden hexagonal a corto alcance o por el contrario se forman estructuras amorfas como consecuencia de las interacciones producidas en las intercaras. En caso de aparecer estructura hexagonal a corto alcance, se pretende determinar si ese orden se conserva a largo alcance, pudiendo identificarse los planos hexagonales y evaluar su posible orientación preferencial. Igualmente, al coexistir dos fases hexagonales h-C y h-BN, pretende estudiarse si ambas muestran una orientación preferencial en la misma dirección siguiendo un modelo “pseudo-epitaxial” formando una superred [20] o por el contrario, la orientación de ambas fases es independiente. Al igual que en las multicapas B/C, se estudiará el límite en la longitud de periodo para el cual se forma una estructura de multicapa. También se estudiará si se produce un mezclado de las fases con formación de intercaras difusas o por el contrario se forman intercaras abruptas.

Desde el punto de vista de las propiedades, a pesar de que tanto h-BN como h-C son compuestos blandos y lubricantes, se pretende estudiar si el apilamiento de las fases puede dar lugar a una fase dura con mejor comportamiento tribomecánico bien por formación de fases BCN en las intercaras [21] o bien por efectos de confinamiento espacial al reducir el periodo de las capas nanométricas. Otro efecto esperable es una mejora en la resistencia a la fractura como consecuencia del confinamiento de las grietas [22] o defectos cristalográficos [23] en las intercaras entre fases duras y blandas.

6.3.2. Estudio de la estructura de multicapas.

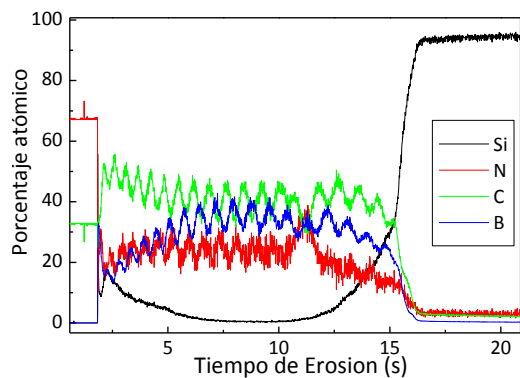
La segunda serie de multicapas se realizó añadiendo al depósito de boro el bombardeo con iones acelerados de nitrógeno. Se crecieron diversas multicapas con un espesor nominal de 200 nm. Al igual que en las muestras B/C, para cada periodo de bicapa se creció una muestra a temperatura ambiente con secuencia Si/BN/C/BN... y otra con el sustrato a 400 °C y secuencia Si/C/BN/C... No se observaron cambios morfológicos o estructurales entre las muestras de alta y baja temperatura. En la **tabla 6.2** se muestran los parámetros de depósito junto con los espesores nominales de las subcapas. La asistencia con nitrógeno se realizó con una corriente de descarga de 1 A, acelerando los iones a 500 eV. Las capas de periodo mayor, se crecieron con un espesor nominal de 600 nm a fin de tener varios periodos dentro de la misma multicapa.

Muestra	I_B (mA)	I_C (mA)	ω (°/min)	C/B	e_{BN} (nm)	e_C (nm)	Espesor Total (nm)	
							Nominal	Real
C/BN-1	147	205	2500	1:1	0.81	0.62	230	260
C/BN-2	192	215	2400	1:1	1.62	1.25	230	251
C/BN-3	192	215	1200	1:1	3.25	2.5	230	223
C/BN-4	192	215	600	1:1	6.5	5	230	203
C/BN-5	192	215	300	1:1	13	10	230	204
C/BN-6	192	215	150	1:1	26	20	600	554
C/BN-7	192	215	75	1:1	48	40	600	583
C/BN-8	197	215	37	1:1	96	80	600	620

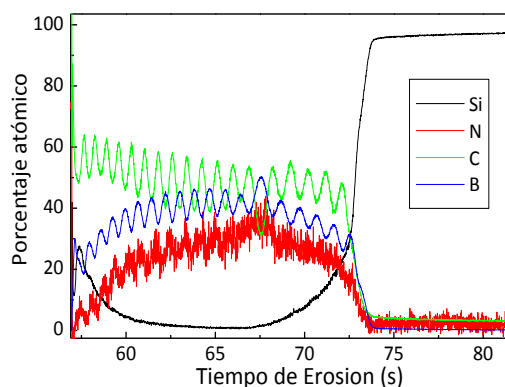
Tabla 6.2. Condiciones de preparación y parámetros de interés de las muestras C/BN preparadas. (I_i : Corriente de evaporación. w : velocidad de giro del portamuestras. C/B: Relación de espesores de las subcapas. e_i : espesor nominal de las subcapas).

6.3.2.1. Identificación de la estructura de multicapas. GDOES y TEM.

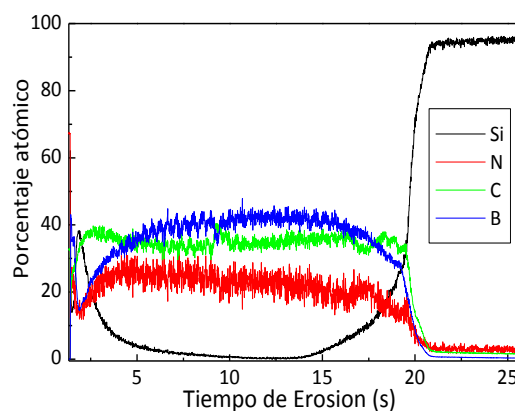
En la **figura 6.10** se muestran los perfiles de composición obtenidos por GDOES para las muestras de periodo más pequeño (muestras 4, 3 y 2). Observando las muestras 4 (**figura 6.12.b**) y 4-T (**figura 6.12.a**), con periodo nominal de 10 nm se puede ver claramente como cada uno de los elementos presenta oscilaciones en la señal a lo largo del espesor de la capa, lo que indica que se ha formado una multicapa, si bien la señal de los elementos presentes no llega en ningún momento a anularse. Como se ha dicho anteriormente, esto puede deberse al intermezclado de las capas o a efectos de convolución por desviaciones en la planaridad del cráter [7-9] creado durante el análisis GD-OES. Aun así, es innegable que se han formado estratos de diferente composición, los cuales se estudiarán más adelante de manera más precisa. Las muestras 2 (**figura 6.12.f**) y 2-T (**figura 6.12.e**) con periodo nominal de 2.5 nm por el contrario no permiten visualizar ningún tipo de estructura relacionable con las multicapas, con lo que en principio puede suponerse que se ha crecido un compuesto ternario o algún tipo de estructura de fases segregadas no detectables mediante GD-OES. Al observar este resultado, no se esperó detectar ningún tipo de estructura de multicapa en las muestras B/C-1 y 1T por lo que no se estudiaron en detalle. En las muestras 3 (**figura 6.12.d**) y 3-T (**figura 6.12.c**), con periodo nominal de 5 nm, la situación es intermedia ya que si bien pueden distinguirse oscilaciones en la señal, estas oscilaciones se confunden con el ruido. Puesto que las muestras de periodo 5 nm parecen estar en el límite de resolución en profundidad del equipo de GDOES, se hace interesante estudiarlas en más detalle. Para ello se obtuvieron imágenes TEM y perfiles de composición a partir de los espectros EELS.



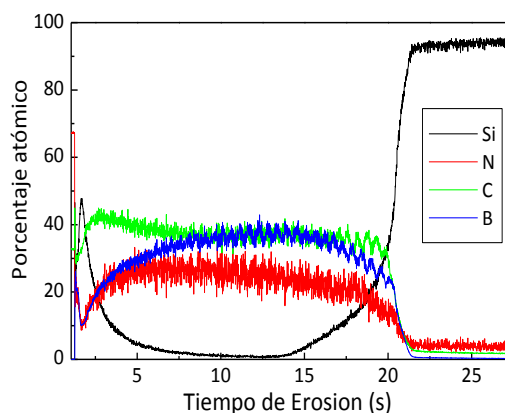
a) C/BN-4T



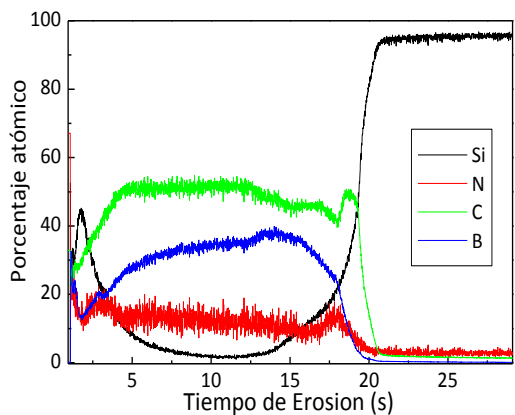
b) C/BN-4



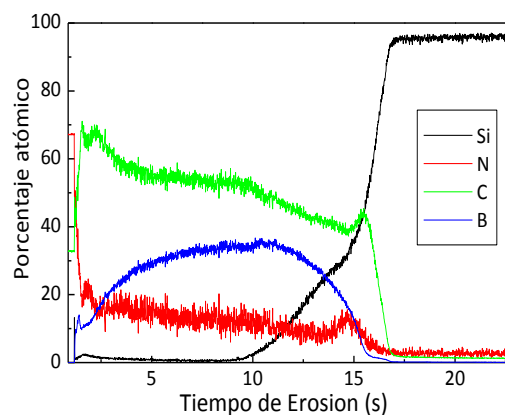
c) C/BN-3T



d) C/BN-3



e) C/BN-2T



f) C/BN-2

Figura 6.12. Perfiles de composición de las multicapas C/BN de menor espesor obtenidos por GDOES.

6.3.2.2. Análisis por microscopía TEM.

En la **figura 6.13** se muestra la sección transversal de la multicapa C/BN-2. A pesar de que los perfiles de GDOES no permiten observar estructura de multicapa, la imagen de microscopía electrónica muestra como en la parte inferior, cerca del sustrato, se disponen bandas de distinto contraste que se identifican como una estructura de multicapa real. A medida que nos alejamos del sustrato, la acumulación de rugosidad (como se mostró en la **figura 6.1**) hace que estas multicapas se entremezclen entre sí hasta ser totalmente

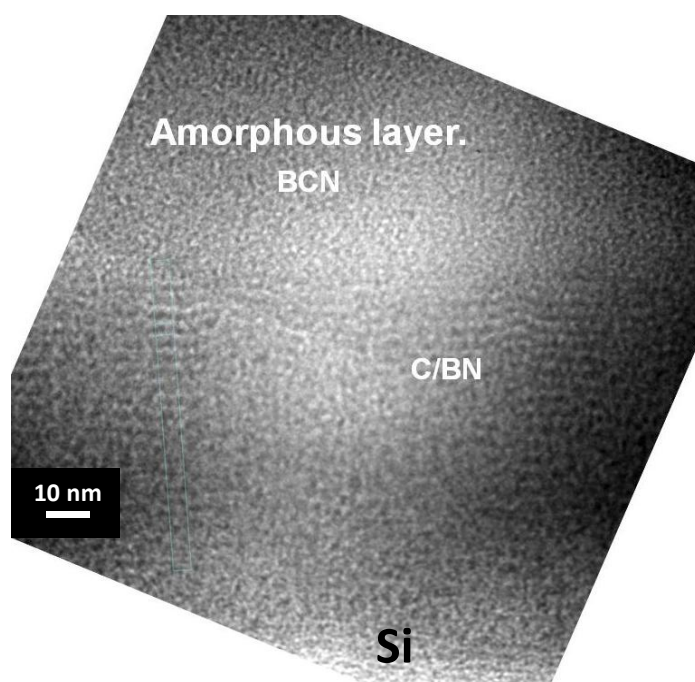


Figura 6.13. Imagen TEM de la multicapa C/BN-2.

indistinguibles en la parte superior. En esta parte de la capa se considera que se ha formado un compuesto ternario con los tres elementos mezclados a nivel atómico. En la **figura 6.14** se muestra el perfil de contraste obtenido de la imagen anterior. En la parte de la izquierda puede distinguirse y medirse una oscilación del perfil de contraste de 2.95 nm de periodo. A medida que se avanza a la derecha, esta oscilación desaparece por los motivos comentados

anteriormente. En la muestra C/BN-2T se observó un comportamiento análogo en la estructura de apilamiento de la multicapa.

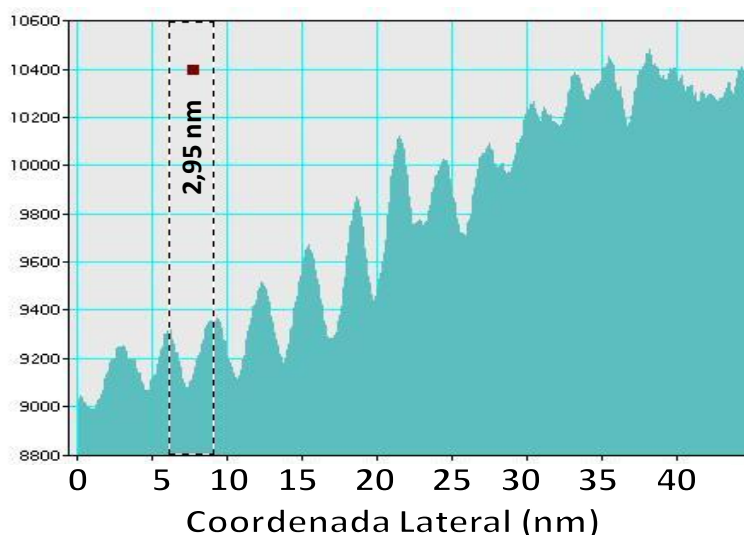


Figura 6.14. Perfil de contraste obtenido de la imagen 6.12.

Por tanto, puede decirse que el límite de estabilidad de la multicapa está en aproximadamente 3 nm de periodo. Puesto que para las multicapas B/C este límite se estableció entre 5 y 10 nm de periodo, la incorporación de nitrógeno estabiliza la estructura. Se hace interesante estudiar las intercaras y la posible formación de fases en la región interfacial, lo cual, por motivos técnicos, se realizará en multicapas de mayor periodo.

Al observar la multicapa 3T por microscopía electrónica en corte transversal (**figura 6.15**) se puede distinguir claramente una estructura de multicapa de 7 nm de periodo, con las subcapas de C y BN con el mismo espesor. Dentro de las capas de nitruro de boro no puede distinguirse ningún tipo de estructura dando un aspecto amorfo. Esto se refleja en la transformada de Fourier de la imagen en esa región como un anillo circular. Aunque esta fase no muestra ninguna dirección preferencial en esta imagen, como se verá más adelante en multicapas de periodo mayor, la subcapa de BN sí que presenta una estructura de planos hexagonales, en este caso

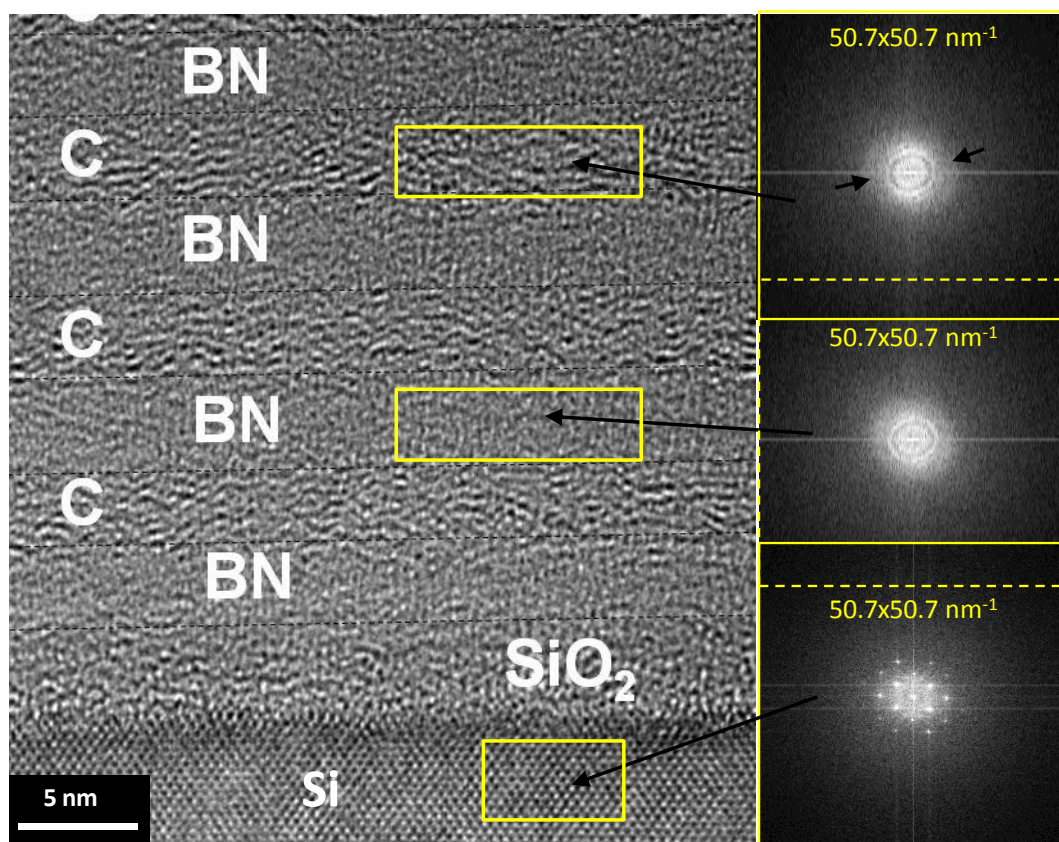


Figura 6.15. Imagen TEM de alta resolución de la multicapa C/BN-3 y transformadas de Fourier de cada región de la imagen.

perpendiculares al sustrato. Puesto que el proceso de preparación de la muestra para TEM y el posicionamiento de la muestra dentro del microscopio siguen direcciones al azar, cabe la posibilidad de que planos orientados perpendicularmente al sustrato sean imposibles de alinear adecuadamente en un portamuestras con un único eje de giro (*single tilt*) como el utilizado en la medida de esta muestra. Con una orientación del sustrato a lo largo del eje [111] las subcapas de carbono sí que muestran una estructura de planos curvados y con un elevado grado de deformación, formando dominios de 2-3 nm. La transformada de Fourier muestra un anillo circular lo que excluye la posibilidad de que la textura observada sea debida a efectos de astigmatismo. La dirección preferencial se manifiesta por una disminución en la intensidad de

ese anillo en la dirección paralela a los planos (flechas negras). La orientación paralela al sustrato permite en todo caso orientar los planos de tal manera que puedan ser vistos mediante microscopía TEM.

La **figura 6.16** muestra una imagen TEM en corte transversal de la muestra C/BN-3T. La multicapa presenta un periodo de 6.5 nm, con las subcapas de C y BN de igual tamaño. Igualmente, se detectó una capa de óxido nativo en la superficie del sustrato. Se distinguen dos subcapas con aspecto diferente. La subcapa de carbono muestra un aspecto muy similar al de la muestra C/BN-3, con planos curvados y entrelazados paralelos al sustrato. La principal diferencia entre esta muestra y la C/BN-3 está en la estructura de las subcapas de BN. A pesar de que siguen presentando un aspecto mayoritariamente amorfo, pueden detectarse dominios hexagonales de 1.5-2 nm de diámetro. Presentan una orientación preferencial perpendicular al sustrato, pudiendo observarse una desviación de hasta 20° con respecto al eje perpendicular al sustrato (marcado en la imagen con punta de flecha blanca (ampliación en la esquina superior derecha)). Esos planos muestran un espaciado de 0.345 nm, coherente con las distancias entre planos de h-BN y se presentan mucho más rectos y paralelos que los observados en la capa de carbono. Se considera la visualización de estos planos, a diferencia de lo ocurrido en caso de la muestra C/BN-3, como un efecto de la adecuada orientación de la muestra frente al haz de electrones y no a verdaderas diferencias estructurales. Además puede verse como los dominios curvados de las regiones de carbono invaden las subcapas de BN (marcado en la imagen con punta de flecha negra: ampliación en la esquina inferior izquierda). Estas inclusiones tienen, en algunos casos, forma de caja cerrada típica de las estructuras pseudo-fulérenicas (*fullerene-like*) observadas en CN_x [24]. Estas estructuras aparecen precisamente en las intercaras como consecuencia de la reactividad entre BN y C en estado sólido.

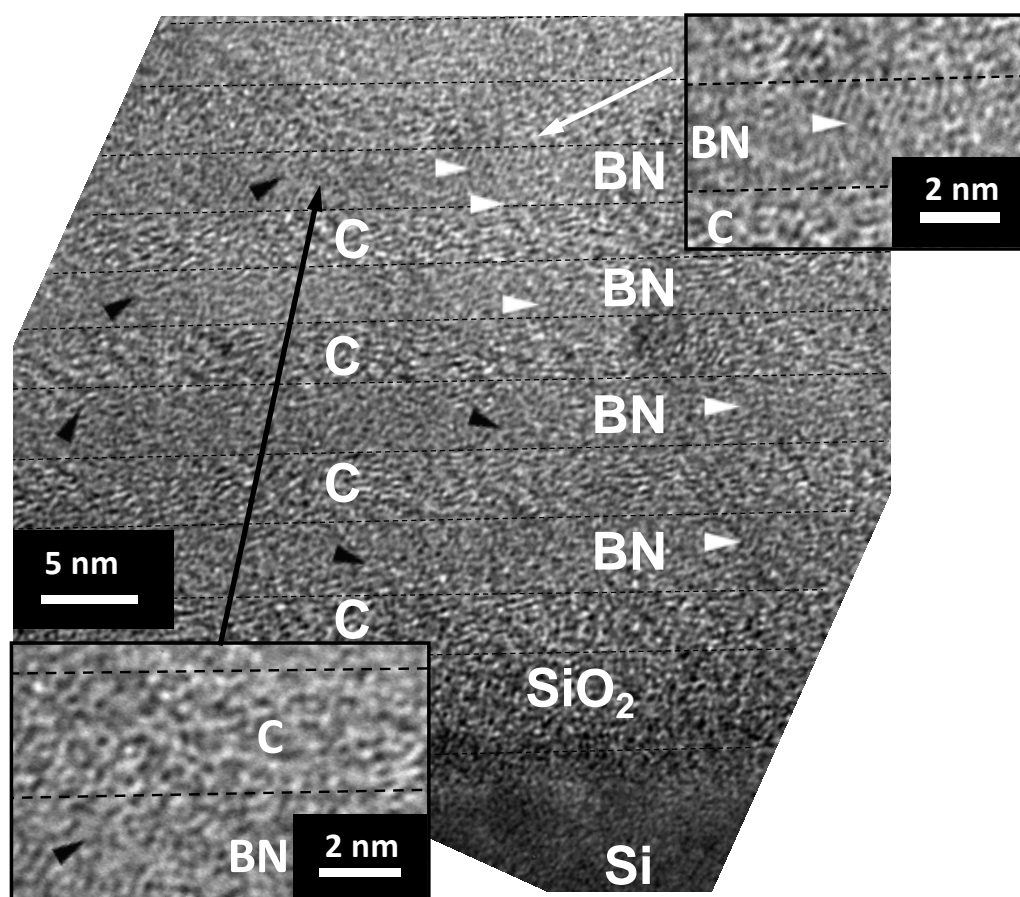


Figura 6.16. Imagen TEM de alta resolución en corte transversal de la multicapa C/BN-3T

Al investigar por microscopía de alta resolución las muestras de periodo más alto, la situación que se observó es ligeramente diferente. En la **figura 6.17.a)**, se muestra una imagen TEM en corte transversal de la muestra C/BN-4 (periodo nominal, 10 nm). Se observa un periodo de bicapa de 11 nm. Pueden distinguirse unas bandas de contraste, en principio atribuibles a BN la más oscura y a carbono la más brillante.

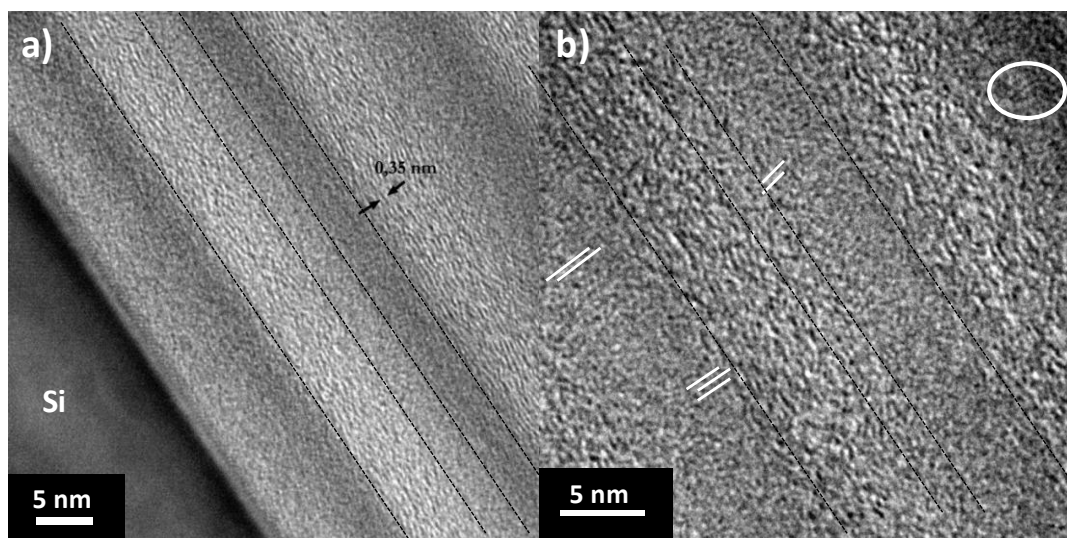


Figura 6.17.a) Imagen TEM en corte transversal de la multicapa C/BN-4 y **b)** ampliación.

Al observar la capa asignada a carbono, de unos 7 nm de espesor, ésta puede dividirse a su vez en dos regiones; la primera, más próxima al sustrato, tiene unos 5 nm de espesor. Como se vio en las muestras anteriores, en esta parte de la capa de carbono pueden verse planos hexagonales paralelos al sustrato. Los planos observados en esta muestra son más ordenados que los observados anteriormente, siendo más continuos, más rectos y menos entrelazados. Sin embargo, en los 2 nm de la banda de carbono más alejados al sustrato, el aspecto de la lámina es más similar a un amorfo, no pudiéndose distinguir estructuras ordenadas. En la capa de BN, de 4 nm de espesor, puede verse que, a pesar de que el aspecto general no muestra ningún tipo de estructura aparente, pueden distinguirse pequeñas regiones de 1 nm en los que sí que pueden verse varios planos apilados perpendiculares al sustrato con distancias interplanares de 0.335 nm coherentes con las típicas de nitruro de boro hexagonal. La naturaleza de la banda en la subcapa de carbono que no muestra planos hexagonales se discutirá más adelante. Como adelanto, EFTEM

y XANES confirmaron la formación de una intercara difusa con presencia de fase ternaria BCN en la unión de BN depositado sobre C.

En la **figura 6.18**, se muestra una imagen en corte transversal de la multicapa C/BN-6 (periodo nominal, 40 nm). Esta muestra está compuesta por una subcapa de carbono de unos 15 nm de espesor y una subcapa de h-BN de 25 nm. Para poder observar ambas estructuras, tuvieron que ponerse condiciones de medida distintas tanto en la profundidad del foco como en la orientación de la muestra.

En el panel **a)** pueden verse los planos hexagonales (002) del carbono dispuestos paralelos al sustrato al igual que en muestras anteriores. En el panel **b)** se puede observar la estructura del BN, con planos hexagonales perpendiculares al sustrato. Esta disposición de los planos está causada por el estrés compresivo de la lámina [25]. Al contrario que en las muestras anteriores, en este caso los planos son continuos durante todo el espesor de la subcapa y el apilamiento se conserva a largo alcance a lo largo de toda la subcapa. En este caso no se forman dominios hexagonales aislados sino que aparece como un dominio monocristalino. De aquí puede deducirse que el confinamiento por reducción de la longitud de periodo tiene un efecto mayor en la subcapa de BN que en la de C. Esto se explica por el hecho de que los planos de BN se disponen paralelos a esa dirección de confinamiento y por tanto cada uno de los planos interacciona con la intercara. En esta ocasión puede verse como la parte superior de la lámina de h-BN presenta una estructura amorfa. Esta banda amorfa se relacionó con una cierta cantidad de oxígeno detectado por EELS (no más del 3%), precisamente en esa intercara y no en la otra. Si bien el resto de la capa de h-BN presenta en torno a un 1% de oxígeno. Este exceso se atribuye a la reactividad del boro frente al oxígeno residual cuando el sustrato sale de la posición de bombardeo del cañón de iones, por lo que hay un pequeño momento donde se deposita B_2O_3 .

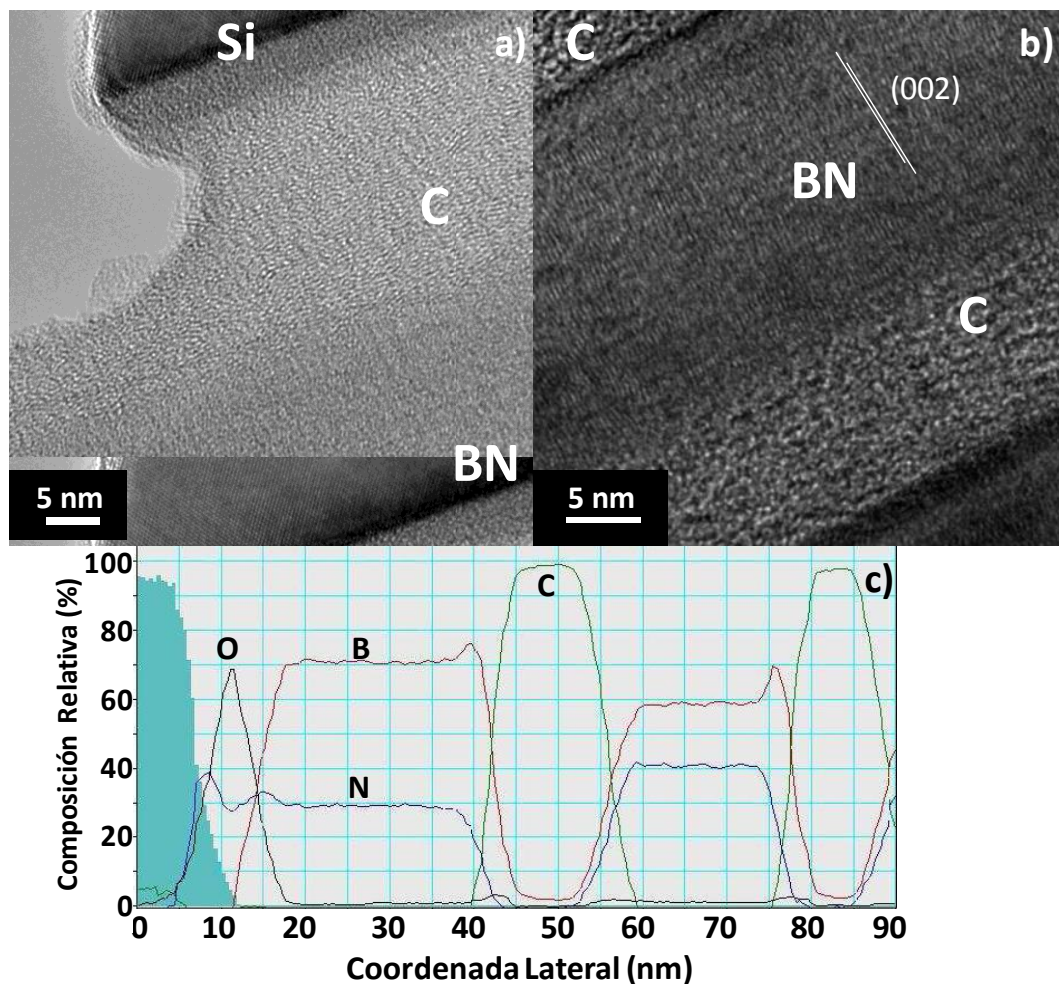


Figura 6.18. Imágenes TEM en corte transversal de la multicapa C/BN-6. Ambas imágenes están tomadas en condiciones de foco y posición de la muestra distintas para ver la estructura del carbono **a)** y del nitruro de boro **b)**. En la parte c) del panel se muestra el perfil de composición obtenido por EELS.

A la vista de los resultados mostrados tras el estudio estructural realizado por microscopía electrónica de transmisión, puede decirse que las multicapas C/BN pueden crecerse con un periodo nominal superior a 2.5 nm.

Por debajo de este límite, se obtiene un compuesto ternario BCN. Las capas crecen con una estructura hexagonal con los planos basales del carbono

paralelos al sustrato y los del nitruro de boro perpendicular. Se obtuvieron indicios de formación de fase ternaria en la intercara de BN crecido sobre C.

6.3.2.3. Análisis espectroscópico a escala nanométrica. STXM/XANES/EELS.

Para estudiar en más detalle la estructura de esa intercara se obtuvieron espectros XANES y EELS con resolución nanométrica así como mapas elementales de las muestras por EFTEM. Los resultados de estos estudios se muestran a continuación.

Se trató de obtener espectros que proporcionen información estructural con la mayor resolución energética a nivel nanométrico. Para ello se recurrió en primera instancia a la microscopía de rayos x (STXM). Puesto que la resolución lateral de esta técnica es, en el mejor de los casos de 30 nm [26], se creció una serie de muestras de periodo mayor que las anteriores expresamente con este propósito; C/BN-5 (periodo 20 nm), C/BN-6 (periodo 40 nm), C/BN-7 (periodo 80 nm) y C/BN-8 (periodo 160 nm). Por cuestiones técnicas, el método de deposición de las muestras 6, 7 y 8 se varió ligeramente. Se mantuvo el sustrato inmóvil sobre las posiciones de evaporación durante el tiempo de crecimiento de cada subcapa y se cambió rápidamente entre una posición y la otra, en lugar de realizar un giro a velocidad constante. Además, se crecieron capas de 600 nm a fin de conseguir un número suficiente de bicapas en las mismas. En la **figura 6.19 a)** se muestra la imagen STXM en corte transversal de la muestra C/BN-8 tomado a la energía del borde π^* del carbono a 285.4 eV. El punto rojo marca el tamaño nominal del haz en el plano focal.

Como puede verse, la microscopía de rayos x permite resolver las subcapas de 80 nm en modo imagen. Las bandas brillantes representan capas de carbono. De esta región puede extraerse el espectro XANES medio de la subcapa de carbono (**Figura 6.19 b)**). Igualmente, de la región oscura puede

obtenerse el espectro de los átomos de carbono presentes en la capa de BN. Esta distinción pudo realizarse también en la multicapa C/BN-7 (periodo nominal, 80 nm). Sin embargo, para las multicapas de periodo menor, solamente se consiguió obtener el espectro global de la capa, ya que la resolución lateral no permitió observar contraste alguno entre regiones. Junto a la imagen, se encuentran los espectros obtenidos por STXM. El espectro de carbono en la subcapa de BN para la muestra C/BN-8 muestra una estructura suma de B_4C y CN_x . Al observar el espectro de la capa de carbono de la misma muestra, éste está dominado por una señal a 286 eV que ha sido asignada a planos hexagonales deformados en carbono amorfo [27]. Solapado a éste, puede distinguirse el borde π^* del grafito a 285.4 eV. El pico que aparece a 288.8 eV se ha asignado a enlaces C=O [28] procedentes de la contaminación por oxígeno residual en la campana. La muestra C/BN-7 también presenta el

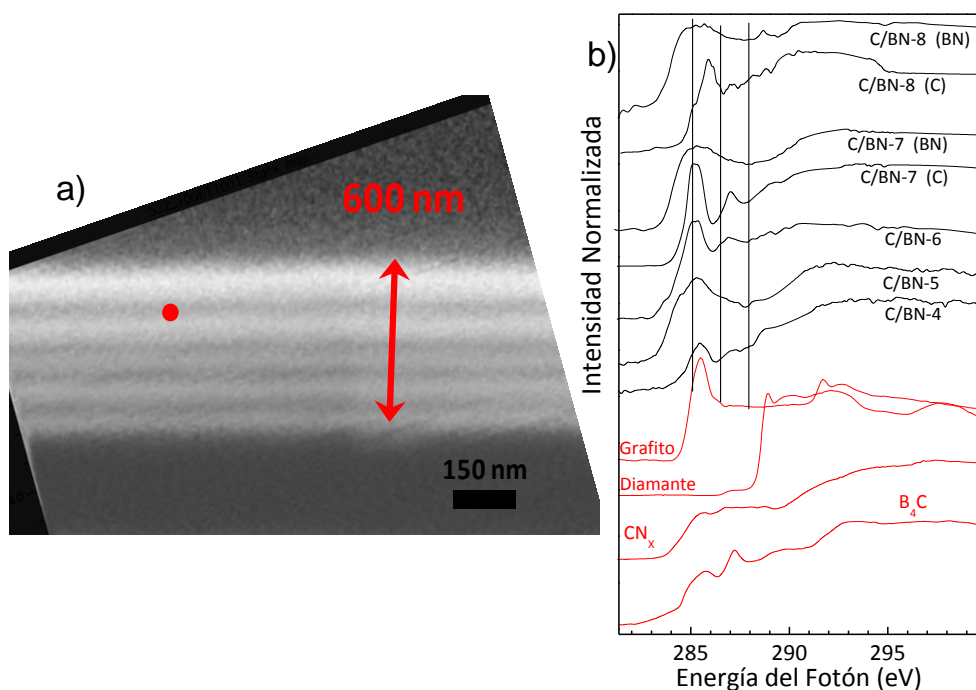


Figura 6.19.a) Mapa de carbono (285,4 eV) obtenido por STXM de la muestra C/BN-8 y b) espectros XANES de varias multicapas C/BN.

carbono dentro de la capa de BN como suma de B_4C y CN_x , mientras que en la capa de carbono sí que domina esta vez el pico característico de grafito a 285.4 eV. Este pico tiene una anchura comparable a la referencia de grafito, lo que indica que está formando dominios muy ordenados. El pico a 287 se atribuye a fase ternaria BCN [29,30] y aparece por la participación en el espectro de las intercaras.

Como se ha dicho antes, el espectro de la muestra C/BN-6 (y siguientes) corresponde al global de la multicapa. En este caso, domina el pico de grafito que es la estructura mayoritaria en la que se encuentra este elemento. Sin embargo, la intensidad apreciada tanto a mayor como a menor energía denota una contribución importante de las fases B_4C y CN_x . El pico de BCN a 287 eV también aparece en esta muestra. En la muestra C/BN-5, el pico de grafito disminuye en intensidad mientras que las componentes de B_4C y CN_x ganan importancia. No aparece un pico de ternario bien definido, aunque la densidad de estados existente entre 286 – 287.5 eV puede interpretarse como transiciones correspondientes a C (sp^2) enlazado a nitrógeno [31]. Por último, la muestra C/BN-4 presenta un pico de grafito mucho menos intenso que las anteriores (como ya se vió por EELS). Por contra, el pico de ternario sigue siendo detectable, aunque menos intenso que en los casos anteriores. Igualmente, aparece un escalón a 288.5 eV ligeramente por debajo del borde σ^* del diamante, que sugiere la formación de dominios con estructura sp^3 . La diferencia de energía se debe a la deformación de los dominios. Por tanto, puede concluirse que a medida que la longitud del periodo disminuye, cobran importancia las fases binarias de carbono (B_4C y BN_x), así como fases ternarias del tipo BC_xN_y .

A fin de elucidar la estructura presente en las intercaras con más detalle, se intentó obtener espectros XANES con una mayor resolución en profundidad y evitando efectos de convolución de señales. A pesar de que existen técnicas como DR-XANES (XANES resuelto en profundidad), que

proporciona una resolución en profundidad de unos 7 nm [32], se desarrolló un método alternativo basado en erosión controlada de la muestra por GD-OES y posterior análisis mediante la obtención de un espectro XANES en el cráter dejado por el GD-OES.

Este método de erosión/análisis es comúnmente utilizado para realizar perfiles de XPS o espectroscopía Auger empleando haces de iones a varios eV (1–5 eV) [33]. Estas energías pueden producir cambios estructurales en el material que se pretenden evitar [34]. En la **figura 6.20** se muestra un esquema del tratamiento previo realizado a la muestra C/BN-6. En la parte superior se muestra un perfil de composición de GDOES el cual ha sido detenido en el máximo de una capa de BN. En la parte inferior izquierda se muestra el perfil de un cráter dejado durante el análisis, superpuesto a la imagen TEM de la multicapa. El cráter tiene forma cilíndrica, siendo el fondo un círculo de 3 mm de diámetro. Como puede verse, el cráter deja al descubierto una superficie plana de h-BN. Igualmente, puede erosionarse la

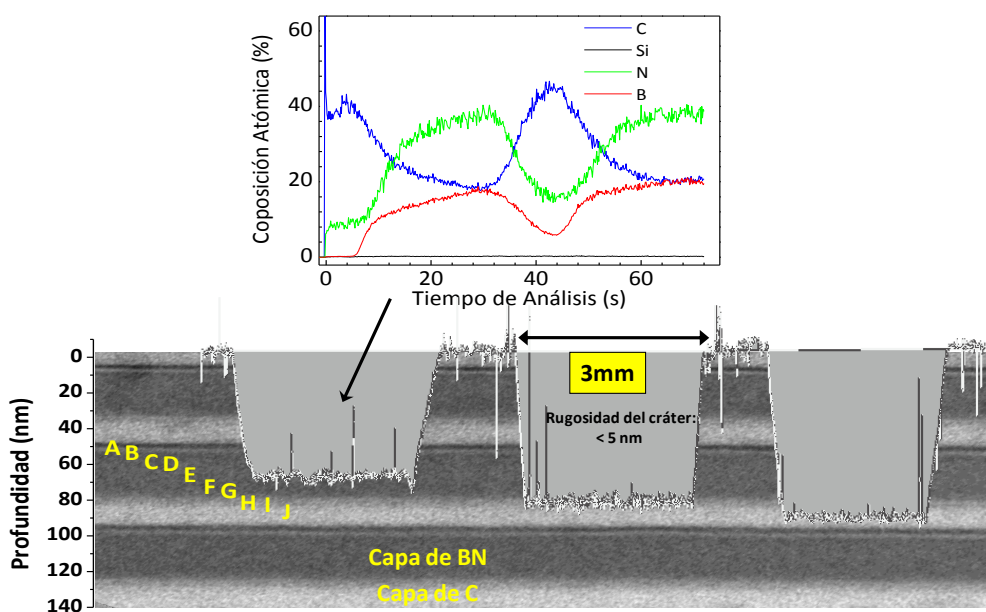


Figura 6.20. Esquema de los cortes transversales de los cráteres dejados tras el análisis por GDOES.

muestra selectivamente hasta dejar al descubierto la capa de carbono o la intercara. A pesar de que la erosión en un equipo de GDOES es mucho más rápida que mediante un cañón de iones, la energía media de las especies generadas en el plasma de radiofrecuencia es de unos 50 eV [35], lo que es insuficiente para producir amorfización en profundidad. En la parte izquierda se muestran las etiquetas que marcan, aproximadamente, las profundidades de los cráteres realizados a la muestra, obtenidas por perfilometría. La profundidad de los distintos cráteres cubre un periodo entero desde una lámina de carbono a la siguiente. La rugosidad máxima medida en los cráteres fue de 4 nm, aunque la mayoría de los cráteres mostraban una rugosidad de entre 1 y 3 nm. En el interior de cada uno de estos cráteres se obtuvo el espectro XANES en los bordes B(1s), C(1s) y N(1s). Puesto que se considera que la profundidad de análisis del XANES en modo de detección de electrones es de aproximadamente 1 nm [36,37] y teniendo en cuenta la rugosidad de los cráteres, el espesor analizado será en el peor de los casos de 5 nm por la suma de ambos efectos. En la **figura 6.21**, se muestran los espectros tomados en los cráteres a distintas profundidades, tomados en los bordes B(1s), C(1s) y N(1s). Observando los bordes B(1s) pueden verse dos picos dominantes que aparecen en la mayoría de los espectros. El primero aparece a 192 eV y se trata de la resonancia π^* del nitrato de boro hexagonal. Este pico está presente en todos los espectros. Concretamente, es el único pico del espectro G, lo que indica que se trata de un nitrato de boro hexagonal sin ningún tipo de defectos, de acuerdo con la referencia de h-BN. El pico que le acompaña a 194 eV pertenece a B_2O_3 y es el otro pico que está presente en todos los espectros.

El espectro H muestra la misma forma que el G pero con la aparición de un pico a 190.6 eV asociado a entornos B-C₂N en un plano hexagonal [38]. Los espectros E y F muestran además señales a 190 y 191.2 eV que han sido asociadas a entornos B-CN₂ y B-C₃ dentro del plano hexagonal [38]. La intensidad de estos picos es mucho mayor que en el espectro H por lo que se

considera que pueden formar una fase ternaria BC_xN_y mientras que el espectro H es prácticamente hexagonal. El espectro I también muestra estos picos de ternario mucho más intensos, lo que indica mayor contenido en carbono. Los espectros más alejados de estos correspondientes a h-BN (A, B, C, D y J) tienen una estructura de B_4C . También aparece el pico de h-BN a 192 eV que puede ser producto de la convolución con la capa inferior.

Los espectros correspondientes al borde C(1s) no se asemejan a ninguna de las referencias. Esto es debido a la gran contaminación de la señal por carbono proveniente de la línea de luz la cual no pudo ser eliminada, lo que hace imposible distinguir ninguna estructura propia de la muestra. Se incluyen únicamente para mostrar este hecho.

Los espectros tomados en el borde N(1s) siguen la misma tendencia observada en el borde B(1s). Los espectros G y H muestran dos picos a 400 y

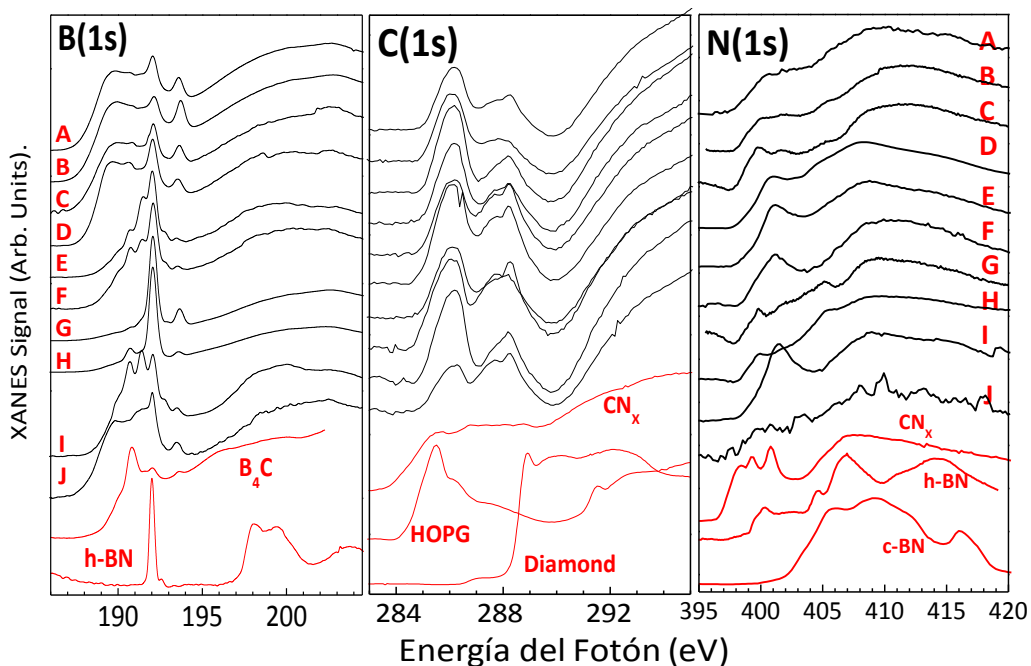


Figura 6.21. Espectros XANES de los bordes B(1s), C(1s) y N(1s) obtenidos en el interior de los cráteres de GDOES a distintas profundidades.

405 eV correspondientes a h-BN. Los espectros adyacentes (E, F e I) muestran el borde π^* a 401.5 eV, misma posición en la que aparece en la literatura para h-BCN [39]. Esta observación es coherente con lo que se dijo en los espectros relacionados en el borde B(1s). Por último, los espectros de los extremos, pertenecientes a la subcapa de carbono, presentan un borde π^* sin picos pronunciados y con una densidad de estados importante entre 396 y 399 eV, lo que se interpreta como entornos B_4C .

Puesto que las capas con periodo menor son demasiado estrechas como para investigarlas por métodos asociados a la espectroscopía XANES, estas muestras se estudiarán mediante las técnicas disponibles en un microscopio electrónico de transmisión, ya sea EELS, EFTEM o STEM.

En la **figura 6.22** se muestra una superposición de los mapas elementales obtenidos filtrando las imágenes a las energías de los bordes de absorción de B, C, N, O y Si. Puesto que en las imágenes de TEM se observaron diferencias estructurales en la subcapa de carbono, (**figura 6.17**) se pretende comprobar el origen composicional de esas diferencias estructurales. Como puede verse, los mapas de boro y nitrógeno muestran estos elementos distribuidos en una banda doble, una más intensa que la otra. Esta última más tenue coincide en posición con una banda menos intensa de carbono (que compensaría esa deficiencia de señal del BN). Por tanto, la franja de la banda de carbono que no mostraba ninguna morfología apreciable puede asignarse como una fase ternaria BC_xN_y .

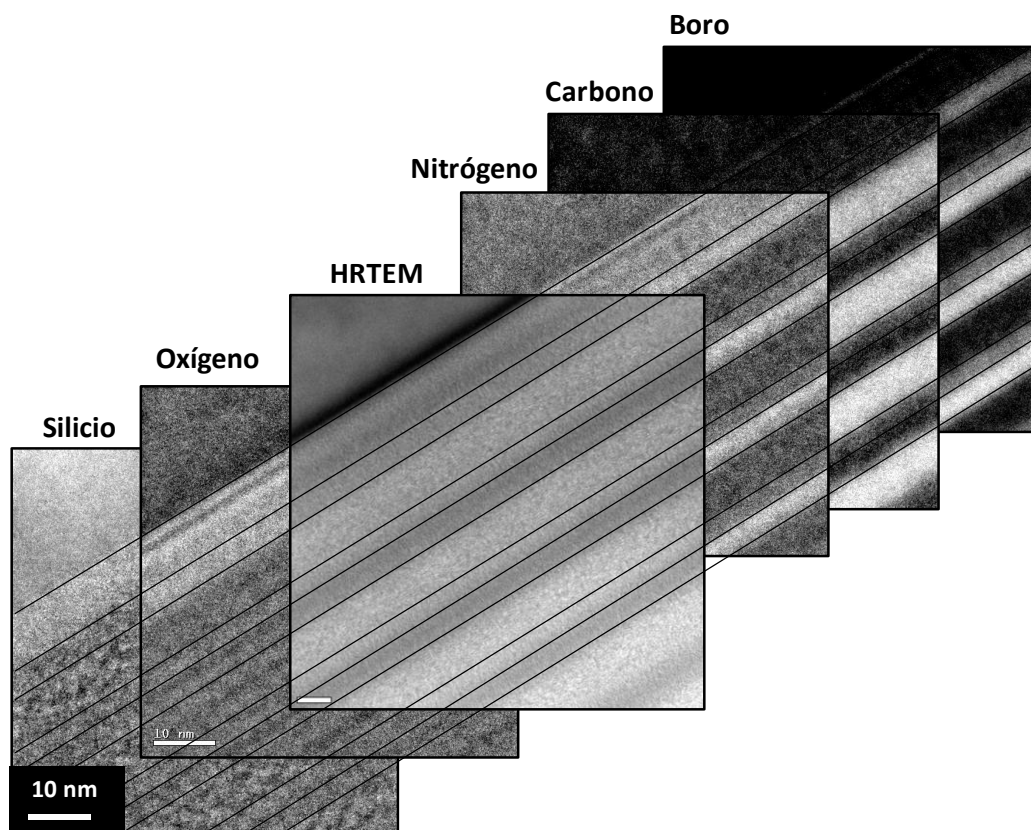


Figura 6.22. Mapas de composición de B, C, N, O y Si de la muestra C/BN-4.

En la **figura 6.23** se muestra la asignación de la estructura de multicapas en sus diferentes subcapas. La secuencia, sería Sustrato/ SiO_2 / $(\text{BN/C/BCN})_n$. En la multicapa C/BN-4T se observó un desdoblamiento de la subcapa de BN idéntico. Como se comentó en la introducción de este capítulo, la formación de nuevas fases en las intercaras es uno de los objetivos de la nanoestructuración. Sin embargo, sorprende ver una fase ternaria en una de las dos intercaras y no en la otra. Este hecho puede explicarse a partir de la geometría del sistema de depósito.

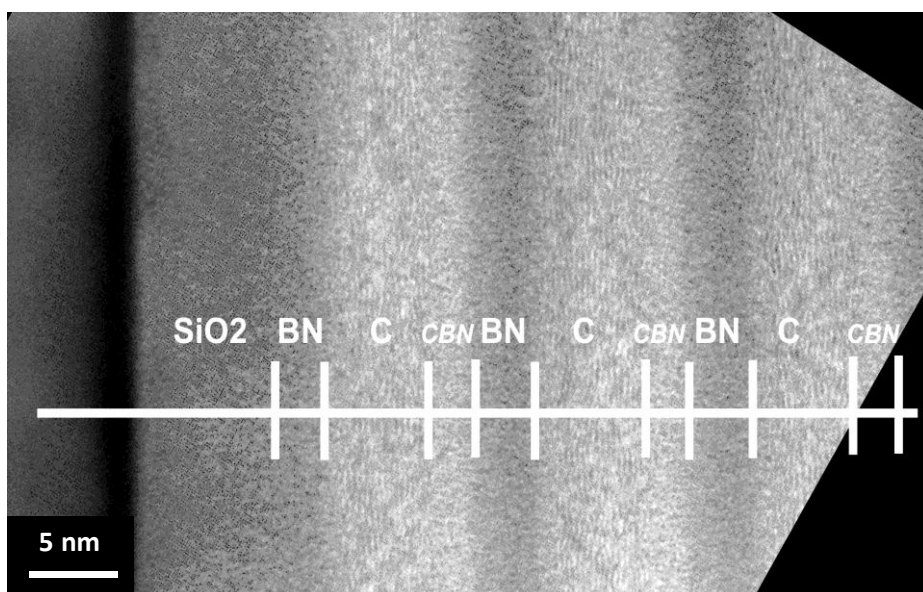


Figura 6.23. Detalle de la estructura de la capa C/BN-4.

Cuando la muestra pasa de la región donde se deposita BN a la región donde se deposita C, el carbono alcanza el sustrato con una energía por átomo de aproximadamente 0.2 eV y forma una capa simplemente por condensación, dejando una superficie virgen de carbono al terminar de recorrer esta región. Al pasar a la región de boro, pequeñas cantidades de boro se adhieren a la superficie del carbono, también por condensación. Sin embargo, al llegar a la región donde actúa el cañón de iones, estos transfieren energía a las primeras capas de átomos confiriéndoles movilidad y favoreciendo el mezclado de los elementos de la intercara [16]. Al pasar a la siguiente región, el carbono vuelve a depositarse normalmente, formándose una intercara abrupta. Si este efecto no se vio en las capas C/BN-3 y 3T es debido a la velocidad de paso de la muestra por la posición de bombardeo durante el depósito de la multicapa.

Puesto que en las muestras 3 y 3T, la velocidad de paso de la muestra por delante del cañón de iones es el doble, la dosis de iones que llega a la muestra es la mitad, con lo que la energía total depositada también es la mitad y es suficiente para deformar los planos de hexagonales de carbono (estos planos aparecieron más deformados en la muestra 3 que en la 4), pero no para

producir un mezclado efectivo de las capas. Esto es similar a lo que se vio en el capítulo 4 en las nanopartículas de BCN, ambos procesos con participación de al menos un sólido. En el caso de la molienda mecánica, se trata de un proceso sólido-sólido, mientras que en este caso se trata de un proceso ión-sólido. Puesto que la estructura del grafeno es una de las más resistentes conocidas, no es de extrañar que se requiera romperla (ya sea por bombardeo iónico en IBAD o por impacto durante la molienda) antes de que puedan reaccionar sus átomos o acomodar otros. Según A. Barna [34], para iones incidiendo a 500 eV y 40° de inclinación, la amorfización causada sobre un sustrato de silicio es de entre 3 y 4 nm. Este valor es muy similar al espesor de la capa de BCN observado en las muestras 4 y 4T y prácticamente la totalidad de la subcapa de las muestras 3 y 3T. Más adelante se mostrarán cálculos SRIM apoyando la idea de penetración de los iones de nitrógeno y formación de vacantes en los rangos de distancia comentados aquí (apartado 6.3.2.5).

Para estudiar en más detalle la estructura de esta multicapa, se obtuvieron espectros EELS. En esta ocasión, se recogieron en un equipo VG-SuperSTEM, con una sonda de 0.17 nm de resolución lateral.. En la **figura 6.24**

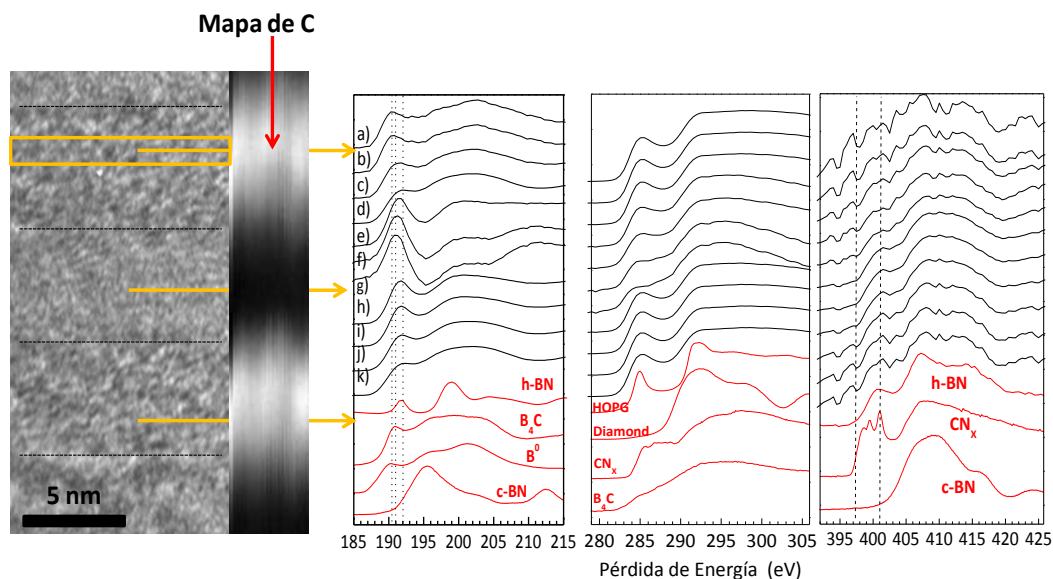


Figura 6.24. Bordes EELS B(1s), C(1s), N (1s) a lo largo de la multicapa C/BN-4.

se muestran los espectros EELS de los bordes B(1s) y C(1s) y N(1s) junto con varias referencias de materiales B-C-N. Ha de decirse que la pequeña anchura de la sonda utilizada en este caso así como la alta estadística de adquisición de datos (no se toma el espectro en un punto sino que cada espectro es la suma de los espectros de regiones de la muestra que se consideran, por su disposición espacial, equivalentes entre si) permiten obtener espectros menos ruidosos y menos convolucionados con las regiones adyacentes respecto de los que se mostraron en las multicapas B/C. El rectángulo naranja de la imagen representa el área aproximada de adquisición de datos para cada espectro individual.

El espectro “a” corresponde a la región más cercana al sustrato y el “k” a la superficie. Cada espectro corresponde a toda la banda transversal paralela a las multicapas (representada en la figura como un rectángulo naranja). Atendiendo al borde B(1s), puede distinguirse claramente un borde π^* entre 188 – 192 eV y otro σ^* entre 192 – 205 eV. Como puede verse, los espectros “a”, “b”, “c” y “d” reproducen la forma de la referencia de B_4C , lo cual es lógico teniendo en cuenta que se trata de boro, minoritario dentro de la capa de carbono. Al aproximarse a la lámina de BN (espectros “e”, “f” y “g”) la forma del espectro cambia gradualmente hacia una estructura h-BN cada vez más perfecta. Por último, los espectros “h”, “i”, “j” y “k” vuelven a mostrar la forma típica de B_4C , como corresponde al B minoritario dentro de la capa de carbono. El tránsito a esta región es mucho mas brusco que el que se observa entre los espectros “d” y “e”. Como se dijo anteriormente, este último tránsito se corresponde con la intercara abrupta, mientras que el anterior se correspondería a la intercara gradual en la que se detectó fase ternaria BCN (figura 6.23). De hecho, los espectros “d” y “e” pueden interpretarse como superposición de las referencias de B_4C y h-BN.

Los espectros correspondientes al borde C(1s), muestra las curvas “a”, “b”, “c” y “d” con una estructura muy similar a la del grafito, aunque más

ensanchadas por la deformación de los planos (y las pequeñas cantidades de boro presente). Al movernos hacia la lámina de BN, (espectros “e”, “f” y “g”), el pico π^* disminuye reproduciendo la forma de las referencias de B_4C y CN_x , lo que sería coherente con la inclusión de carbono en la subcapa de BN. Al seguir moviéndonos hasta la siguiente capa de carbono, (espectros “h”, “i”, “j” y “k”) los espectros vuelven a mostrar una estructura principalmente gráfica. Al igual que en el borde B(1s), se puede ver la asimetría de las intercaras, siendo una de ellas (g->h) mucho más abrupta que la otra (d->e).

Los bordes N(1s) correspondientes a la lámina de BN (curvas “e”, “f”, y “g”) muestran una estructura principalmente hexagonal con el borde π^* a unos 402 eV. Además, puede detectarse cierta intensidad a menores energías relacionable con entornos CN_x . Esta región de entornos CN_x aumenta en importancia a medida que nos alejamos de la lámina de BN a ambos lados, lo que se interpreta como un aumento en la participación de esta fase CN_x , si bien es cierto que la relación señal/ruido de los bordes de nitrógeno en la capa de carbono es muy baja.

Para la muestra C/BN-3 no se consiguió una preparación de muestra adecuada para obtener espectros EELS en SuperSTEM como los mostrados en

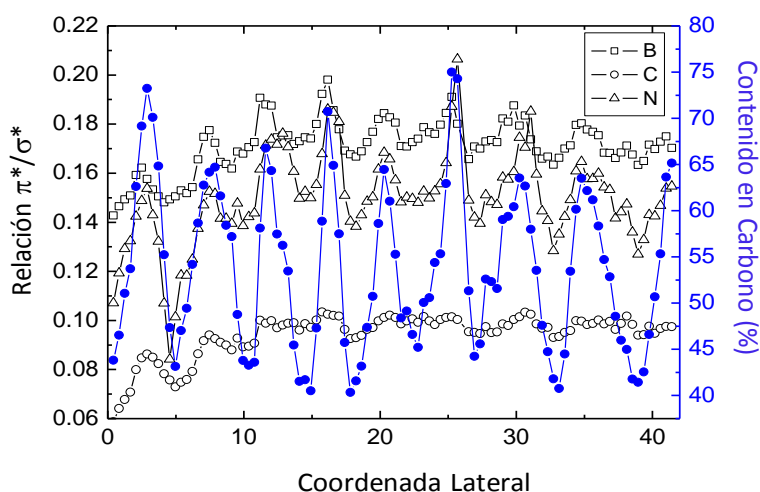


Figura 6.25. Relación π^*/σ^* de los bordes EELS tomada a lo largo de varios periodos de la multicapa C/BN-3.

la **figura 6.24**. En su lugar se determinaron las relaciones π^*/σ^* de los bordes EELS tomados en barrido lineal a lo largo de varios periodos de la multicapa C/BN-3, las cuales se muestran en la **figura 6.25**. A efectos comparativos, se muestra superpuesta en azul la curva de composición de carbono obtenida a partir de los mismos espectros. Como puede verse, tanto boro como carbono y nitrógeno presentan mayor participación π^* en la lámina de carbono que en la de nitruro de boro. En el caso del boro y del carbono, esta variación es de hasta un 4% entre un pico y un valle. Este resultado es esperable en el caso del carbono pero más sorprendente en caso del boro y del nitrógeno.

6.3.2.4. Evaluación teórica del efecto de bombardeo con el cañón de iones

Una de las observaciones más llamativas realizadas en la caracterización de las multicapas C/BN es la aparición de una subcapa de ternario BCN (**figura 6.17**), a la que se le dio una explicación cualitativa en el apartado anterior. Para sustentar estas explicaciones se realizaron cálculos del rango de frenado de átomos en la materia (SRIM, de las siglas de *stopping range of atoms in matter*) de iones N_2^+ bombardeando un sustrato de carbono gráfico a 500 eV a 28° de inclinación.

La **figura 6.26.a)** representa la profundidad a la que se producen las colisiones de los iones con los átomos del sustrato. El 75% de estas colisiones se producen en los 2 primeros nanómetros desde la superficie, aunque siguen produciéndose choques hasta los 3 nm. Los procesos de colisión están relacionados con la producción de vacantes en el sustrato [40] y son imprescindibles para que la parte superior de la subcapa de carbono pueda reaccionar con los átomos de boro y los iones de nitrógeno para formar un ternario. En cuanto al rango de frenado, los iones de N_2^+ se fijan en el sustrato en una distribución de profundidades que sigue la curva mostrada en la **figura 6.26.b)**. El 75% de los iones se depositan a una profundidad de entre 1 y 4 nm.

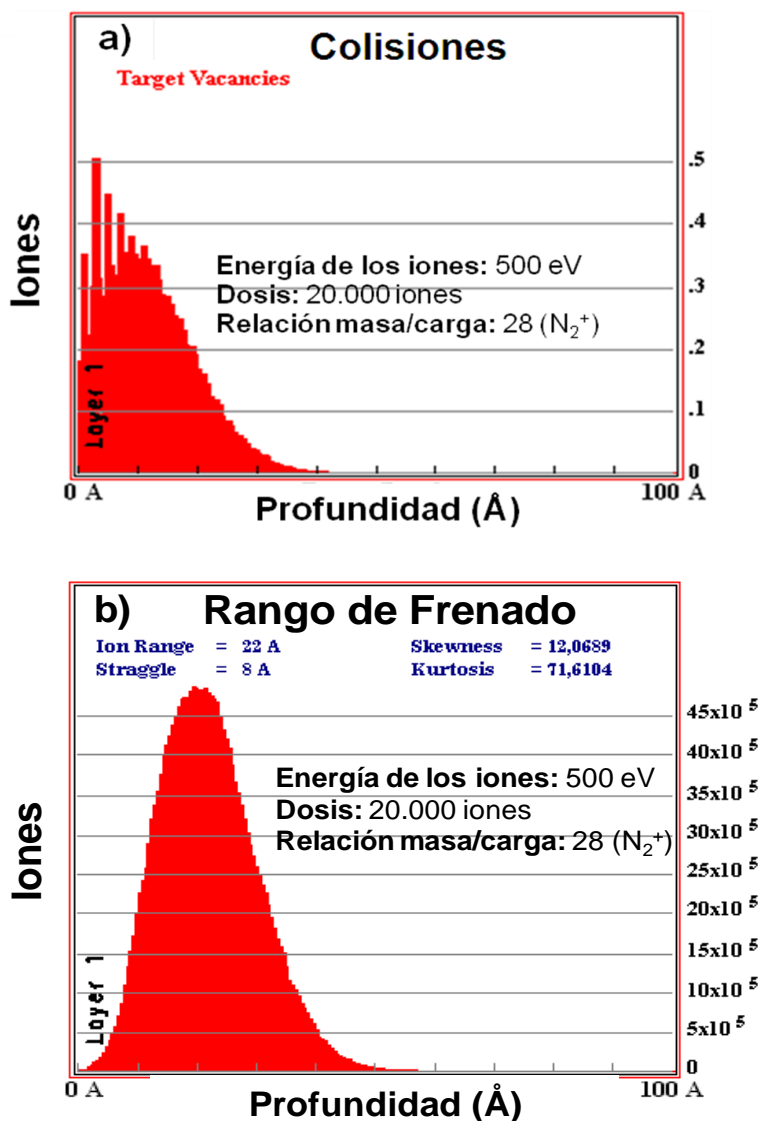


Figura 6.26.a). Histograma del rango de profundidad a la que se producen las colisiones de los iones N_2^+ , y **b)** histograma del rango de profundidades a las que se fijan los iones.

Por tanto, puede concluirse que el haz de iones en las condiciones de depósito produce incorporación de nitrógeno en los 4 primeros nanómetros y creación de defectos en los 3 primeros nm. Según se dijo en el apartado

2.1.1.3, el cañón de iones comienza a actuar sobre una capa de boro elemental del 10% del espesor total de la capa de BN a depositar. Esta capa se encuentra situada inmediatamente encima de la subcapa de carbono. Aparte de la formación de vacantes, el haz de iones produce un mezclado del material a nivel nanométrico que favorece la interacción de los átomos de B y de C [41].

Por tanto, se justifica el hecho de que el haz de iones pueda formar una capa de material ternario B-C-N de entre 2 y 4 nm de espesor. El espesor experimental encontrado fue de 2 nm para la capa de BN de espesor nominal de 5 nm, C/BN-4.

6.3.2.5. Propiedades mecánicas.

En este apartado se muestran algunos resultados del comportamiento de las multicapas C/BN en ensayos tribológicos. En la **figura 6.27** se muestran las curvas de fricción obtenidas mediante ensayos *ball-on-disc* de distintas

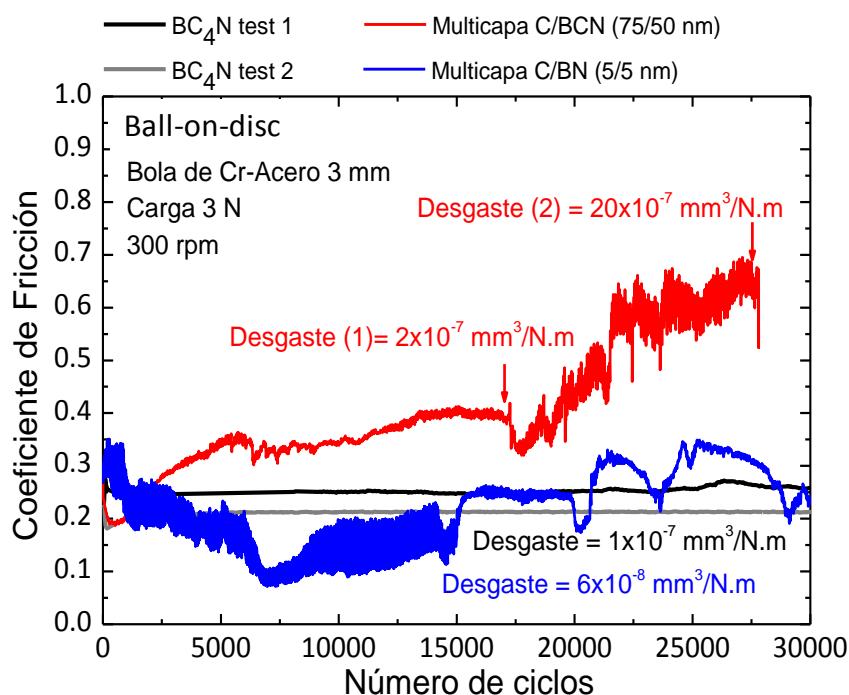


Figura 6.27. Curvas de fricción de multicapas de periodo corto C/BN y de periodo largo C/BCN.

muestras en lámina delgada. Igualmente, en la imagen se muestran los valores de desgaste correspondientes. Las curvas de referencia correspondientes a dos láminas delgadas monolíticas de BCN con alto contenido en carbono se muestran con fines comparativos ya que son las fases BC_xN que han mostrado mejores propiedades tribomecánicas[42].

Las referencias de BC₄N muestran una fricción constante en el tiempo como consecuencia de una estructura homogénea en composición a lo largo de su espesor. El valor del coeficiente de desgaste de las muestras BC₄N es de $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. La curva roja se corresponde con la multicapa C/BCN mostrada en la **figura 6.1**. Esta se muestra se incluye como ejemplo de multicapa de periodo largo (125 nm) compuesta por una fase dura, BCN y otra blanda, C. La fricción crece progresivamente hasta un salto brusco en la curva de fricción que ocurre a 17500 ciclos. A partir de ese punto, la fricción crece más rápidamente y la curva es más ruidosa. En ensayos adicionales finalizados antes de dicho salto en la fricción, pudo medirse un coeficiente de desgaste de la capa superficial de BCN de $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. El valor de desgaste en ensayos que superan dicho salto en la fricción es de $20 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Esto se interpretó como un cambio en el mecanismo de desgaste. Durante la primera fase, la bola erosiona la capa de BCN mediante un mecanismo de dos cuerpos deslizantes en el que la bola de acero es más blanda que la fase BCN, lo que al final proporciona una baja fricción. Cuando esa lámina de BCN se ha adelgazado lo suficiente, y como consecuencia de estar sobre una fase blanda, esa lámina se rompe liberando fragmentos de BCN duro que contribuyen a la abrasión en un mecanismo de 3 cuerpos rodantes en la que el cuerpo rodante tiene la misma dureza que la fase dura por ser el mismo material. Por tanto, una vez que la primera capa de BCN se rompe, el coeficiente de desgaste se dispara. En las imágenes SEM mostradas en la **figura 6.28** pueden observarse los fragmentos producto de la fractura de la lámina en la huella de desgaste.

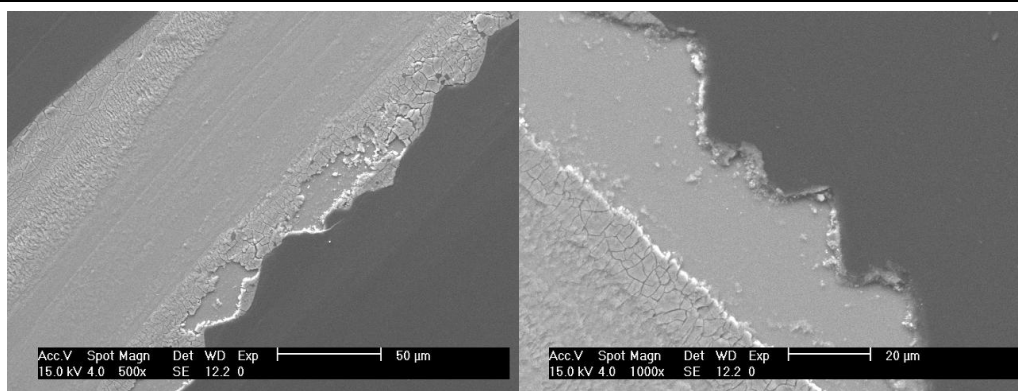


Figura 6.28. Imágenes SEM de la huella de desgaste de una multicapa C/BCN de periodo largo. La capa muestra fractura y liberación de material en la huella de desgaste.

Conclusiones

Se lograron crecer multicapas B/C de varias longitudes de periodo por evaporación/condensación alternada de los elementos individuales. Estas multicapas se mostraron estables para periodos superiores a 5 nm. Para periodos inferiores se obtuvo un compuesto binario monolítico. El análisis por TEM/EELS nos dio una estructura de grafito en la capa de carbono, con los planos (002) con orientación preferente paralela al sustrato. El boro presente en esta capa está en forma de B_4C . La subcapa de boro presenta boro metálico con ligera participación de B_4C para la capa de boro. Tanto las láminas con estructura de multicapas como las nanocomposites, que ocurren al perderse el apilamiento en multicapas de periodo nominal muy pequeño, muestran una dureza y módulo elástico menores que el compuesto binario isocomposicional.

Se lograron crecer multicapas C/BN de varias longitudes de periodo mediante evaporación/condensación de carbono y deposición por IBAD de BN de manera alternada. La estructura de multicapas se mostró estable para periodos de 3 nm o superiores, formándose fase ternaria para periodos inferiores. En general puede decirse que la estructura de las capas individuales es hexagonal, teniendo el eje c del grafito perpendicular al sustrato y el del BN paralelo al mismo. Estas estructuras hexagonales aparecen más deformadas

cuanto menor es el periodo de la multicapa debido a efectos de distorsión en la intercara. Se identificó fase ternaria BCN en las intercara. Esta fase ternaria es más abundante en la intercara superior a la lámina de carbono debido al intermezclado favorecido por el cañón de iones. La espectroscopía global de las capas muestra que las fases presentes en la intercara cobran importancia al disminuir el periodo de la misma.

Los ensayos tribológicos realizados en una multicapa de 5 nm de periodo muestran un coeficiente de desgaste de $6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. A la vista de este valor se puede confirmar la adecuada adhesión del conjunto de la multicapa con el sustrato y entre las subcapas. La alta resistencia al desgaste se atribuye a las fases formadas en la intercara.

Bibliografía

- [1] C. Morant, D. Caceres, J. Sanz, and E. Elizalde, "Nano-mechanical properties of BCN/CN/BN multilayer films," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, Apr. 2007, pp. 1441-1444.
- [2] J. Xu, "Microstructure and properties of CrN/Si₃N₄ nano-structured multilayer films," *Thin Solid Films*, vol. 414, Jul. 2002, pp. 239-245.
- [3] G. Bejarano, J. Caicedo, E. Baca, P. Prieto, a Balogh, and S. Enders, "Deposition of BC/BCN/c-BN multilayered thin films by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 494, Jan. 2006, pp. 53-57.
- [4] A. Masago, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, "Crystal stability of α - and β -boron," *Physical Review B*, vol. 73, Mar. 2006, pp. 104102 1-10.
- [5] "PCPDFWIN version 2.2 © 2001 JCPDS-ICDD. nº 41-1487."
- [6] S. Schiller, U. Heisig, and S. Panzer, *Electron Beam Technology.*, John Wiley & Sons. New York, 1982.
- [7] R. Escobar Galindo, E. Forniés, and J.M. Albella, "Interfacial effects during the analysis of multilayer metal coatings by radio-frequency glow discharge optical

- emission spectroscopy : Part 1. Crater shape and sputtering rate effects," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 20, 2005, p. 1108.
- [8] V. Hoffmann, R. Dorka, L. Wilken, V.-D. Hodoroaba, and K. Wetzig, "Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES," *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, Jul. 2003, pp. 575-582.
- [9] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, "Glow discharge optical emission spectrometry (GDOES) depth profiling analysis of anodic alumina films—a depth resolution study," *Surface and Interface Analysis*, vol. 27, Jan. 1999, pp. 24-28.
- [10] J. Bernier, "High Rate Thin Film Growth. Thesis," Worcester Polytechnic Institute, 2001.
- [11] I. Caretti, R. Gago, J. Albella, and I. Jiménez, "Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: Vapor reactivity, BxC_{1-x} composition, and bonding structure," *Physical Review B*, vol. 77, May. 2008, pp. 174109 1-6.
- [12] I. Jiménez, D. Sutherland, T. van Buuren, J. Carlisle, L. Terminello, and F. Himpsel, "Photoemission and x-ray-absorption study of boron carbide and its surface thermal stability," *Physical Review B*, vol. 57, May. 1998, pp. 13167-13174.
- [13] F. Bocquet, N. Bernier, W. Saikaly, C. Brosset, J. Thibault, and A. Charai, "Evolution of ELNES spectra as a function of experimental settings for any uniaxial specimen: a fully relativistic study.," *Ultramicroscopy*, vol. 107, 2007, pp. 81-94.
- [14] "PCPDFWIN version 2.2 © 2001 JCPDS-ICDD. nº 35-0798."
- [15] V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, and A. R. Oganov, "On the hardness of a new boron phase, orthorhombic γ -B28," *Journal of Superhard Materials*, vol. 30, Jan. 2009, pp. 428-429.
- [16] J.M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación y Propiedades y Aplicaciones.*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [17] S. Miyake and M. Wang, "Mechanical Properties of Extremely Thin B–C–N Protective Layer Deposited With Helium Addition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, Jun. 2004, pp. 3566-3571.

- [18] S. Miyake, T. Hashizume, and Y. Wakatsuki, "Nanoprocessing and evaluation of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer films by lateral force modulation method," *Interface*, 2006, pp. 873-878.
- [19] D. Bouchier, G. Sené, M.A. Djouadi, and P. Möller, "Effects of noble gas ions on the synthesis of c-BN by ion beam assisted deposition," *Beam interactions with materials and atoms*, vol. 89, 1994, pp. 369-372.
- [20] H. Holleck and V. Schier, "Multilayer PVD coatings for wear protection TiC / TiB₂ r," *Surface & Coatings Technology*, vol. 76-77, 2000, pp. 328-336.
- [21] S. Miyake, T. Hashizume, W. Kurosaka, M. Sakurai, and M. Wang, "Deposition and tribology of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer solid lubricating films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Dec. 2007, pp. 1023-1028.
- [22] S. Miyake, "Tribology of carbon nitride and boron nitride nanoperiod multilayer films and its application to nanoscale processing," *Thin Solid Films*, vol. 493, Dec. 2005, pp. 160-169.
- [23] S. Miyake, "Improvement of mechanical properties of nanometer period multilayer films at interfaces of each layer," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, 2003, p. 785.
- [24] R. Gago, G. Abrasonis, A. Mücklich, W. Möller, Z. Czigány, and G. Radnóczy, "Fullerenelike arrangements in carbon nitride thin films grown by direct ion beam sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 87, 2005, p. 071901.
- [25] W. Fukarek, O. Kruse, A. Kolitsch, and W. Mo, "Investigations on the structure of boron nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 309, 1997, pp. 38-41.
- [26] A.L.D. Kilcoyne, T. Tylliszczak, W.F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E.G. Rightor, G.E. Mitchell, a P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, and H. Ade, "Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source.," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 10, Mar. 2003, pp. 125-36.
- [27] R. Gago, I. Jiménez, D. Cáceres, F. Agulló-Rueda, T. Sajavaara, J.M. Albella, a Climent-Font, I. Vergara, J. Räisänen, and E. Rauhala, "Hardening Mechanisms in Graphitic Carbon Nitride Films Grown with N₂ /Ar Ion Assistance," *Chemistry of Materials*, vol. 13, Jan. 2001, pp. 129-135.

- [28] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, A. Climent-Font, D. Cáceres, I. Vergara, J.C. Banks, B.L. Doyle, and L.J. Terminello, "Bonding and hardness in nonhydrogenated carbon films with moderate sp^3 content," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, 2000, p. 8174.
- [29] R. Gago, "X-Ray absorption studies of cubic boron-carbon-nitrogen films grown by ion beam assisted evaporation," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, Jul. 2001, pp. 1165-1169.
- [30] R. Gago, I. Jiménez, F. Agulló-Rueda, J.M. Albella, Z. Czigány, and L. Hultman, "Transition from amorphous boron carbide to hexagonal boron carbon nitride thin films induced by nitrogen ion assistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, p. 5177.
- [31] J.C. Sánchez-López, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernández-Ramos, and a Fernández, "Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, 2001, p. 675.
- [32] T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Uruga, H. Tanida, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, "Depth-resolved X-ray absorption spectroscopic study on nanoscale observation of the electrode-solid electrolyte interface for all solid state lithium ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, 2011, p. 10051.
- [33] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, and K.D.Bomben, published by Perkin-Elmer Corp., 1992, Eden Prairie, MN, USA."
- [34] Barna. A, "TEM sample preparation by ion milling/amorphization," *Micron*, vol. 30, Jun. 1999, pp. 267-276.
- [35] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, and G.E. Thompson, "Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis," *Spectrochimica Acta*, vol. 58, 2003, pp. 1573-1583.
- [36] J. Metson, "The use of the X-ray absorption near edge spectrum in materials characterisation," *Current Applied Physics*, vol. 4, Apr. 2004, pp. 233-236.
- [37] I. Jimenez, F. Jankowski, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J. Carlisle, G.L. Doll, W.M. Tong, D.K. Shuh, and F.J. Himpsel, "Core-level photoabsorption study of defects and metastable bonding configurations in boron nitride," *Physical Review B*, vol. 55, May. 1997, pp. 12025-12037.

- [38] I. Caretti and I. Jiménez, "Point defects in hexagonal BN, BC₃ and BC_xN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, 2011, p. 023511.
- [39] R. Gago, I. Jiménez, I. García, and J. Albella, "Growth and characterisation of boron-carbon-nitrogen coatings obtained by ion beam assisted evaporation," *Vacuum*, vol. 64, Jan. 2002, pp. 199-204.
- [40] W. E. Meyerhof, "K-Vacancy production in symmetric heavy-ion collisions," *Physical Review B*, vol. 10, 1974, pp. 3-5.
- [41] P. Süle and M. Menyhárd, "Strong mass effect on ion-beam mixing in metal bilayers: A ballistic picture," *Physical Review B*, vol. 71, Mar. 2005, pp. 19-22.
- [42] I. Caretti, J.M. Albella, and I. Jimenez, "Tribological study of amorphous BC₄N coatings," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, Jan. 2007, pp. 63-73.

Conclusiones.

A lo largo de este trabajo se han tratado varias aproximaciones al problema de la nanoestructuración de recubrimientos, que se han dividido en los 4 capítulos de resultados de esta tesis: nanoestructuración intrínseca, nanopartículas, nanocomposites y multicapas nanométricas. Las conclusiones más importantes de esta tesis se resumen a continuación, referidas a los 4 capítulos de resultados, ya sea a nivel de su estructura química (nanopolvo y láminas de BCN) o a su disposición mesoscópica (composites y multicapas).

Nanoestructuración intrínseca. Se ha observado una correlación entre el contenido en carbono de la serie BC_xN y su estructura a escala nanométrica. Pueden diferenciarse tres regiones en esta línea de composición. La primera, con $x < 1$, donde las muestras presentan una estructura principalmente hexagonal. La segunda ($1 < x < 4$) donde los planos existen pero de una manera profundamente deformada y entrecruzados entre sí en una estructura denominada "*fullerene-like*". La tercera, para láminas con alto contenido en

carbono ($x > 4$) se observó una estructura amorfa sin ningún tipo de ordenación a corto alcance.

- Los espectros XANES confirman la coexistencia de elementos B, C y N en el mismo plano basal (002) a nivel de primeros vecinos. Las imágenes de EFTEM muestran que la mezcla de los tres elementos se extiende a una escala superior. No se observó segregación de fases elementales o binarias a nivel nanométrico.
- Igualmente, se pudo correlacionar la estructura con las propiedades mecánicas. A medida que se pierde el orden cristalino, tanto la dureza como el módulo elástico aumentan, obteniéndose valores de $H = 17$ GPa y $E = 170$ GPa para $x=4$.
- Estas muestras de elevado contenido en carbono muestran un endurecimiento cualitativo entre las 100 horas posteriores a su preparación.

Nanopartículas. Se sintetizó con éxito polvo nanométrico de C, h-BN y BCN mediante molienda mecánica de los precursores micrométricos h-C y h-BN. Este nanopolvo de tamaño promedio de partícula de unos 60 nm contiene dominios nanocristalinos de en torno a 1 nm tanto para los precursores en nanopolvo (C y h-BN) como para los productos de reacción (BCN, BC_2N y BC_4N).

- La espectroscopía XANES confirmó la formación de compuesto ternario con mezcla de los tres elementos en el mismo plano basal (002) a escala de primeros vecinos. Al observar el nanopolvo ternario mediante EFTEM, éste mostró una clara segregación del exceso de carbono al aumentar la proporción de este elemento en la molienda.
- El carbono sin reaccionar presenta dominios hexagonales prácticamente paralelos tanto en la referencia de h-C como en las zonas segregadas de las muestras BC_xN . Las regiones con fase ternaria producto de la reacción muestran una estructura “*fullerene-like*” basada en planos hexagonales curvados y entrelazados. La formación de fase “*fullerene-like*”

está íntimamente relacionada con la reactividad del proceso y la formación del ternario. Esta reactividad favorece tanto la deformación de los dominios como la disminución de su tamaño.

- La incorporación de BN en la red de carbono proporciona estabilidad frente a los procesos oxidativos producidos en torno a 400 °C.

Nanocomposites. Es posible depositar nanopartículas de IF-WS₂ sobre un sustrato de silicio mediante la inmersión de este sustrato en una suspensión sonicada de nanopartículas en un medio líquido y la posterior evaporación del líquido dispersante. Este proceso es repetible y proporciona aglomerados en superficie con un tamaño dependiente del medio líquido empleado para suspender las nanopartículas.

- El tamaño de los aglomerados en la suspensión y una vez depositado sobre el sustrato depende de la polaridad del medio líquido en el que se produce la suspensión. Para la serie de los alcoholes alifáticos estudiada se encontró en el pentanol el medio óptimo para realizar la dispersión.
- El dispersante más efectivo encontrado fue el pentanol con el que obtuvieron aglomerados de 230 nm de diámetro medio en la suspensión y de 280 nm de diámetro sobre la superficie del sustrato.
- La cantidad de nanopartículas fijadas sobre el sustrato puede ser controlada a través de la concentración de la suspensión así como del número de inmersiones del sustrato dentro de la suspensión de nanopartículas.
- Los sustratos pretratados con suspensiones de nanopartículas pueden ser empleados para el crecimiento de láminas delgadas adheridas. La morfología de las láminas depende de la técnica de deposición: a) en a-C:H crecido por ECR-CVD se obtiene una capa con las partículas dispersas a lo largo de todo el espesor, b) Las capas crecidas por PVD (tanto el TiN crecido por pulverización catódica como el carbono evaporado) muestran las partículas ancladas a la intercara entre la superficie del sustrato y la lámina. Estas láminas depositadas por PVD presentaron un recubrimiento conformal, con las

nanopartículas enterradas en la intercara y protuberancias en la superficie externa de la lámina sobre la vertical de las partículas enterradas.

- El tamaño medio de los aglomerados dentro de la capa de a-C:H es de 180 nm, considerablemente menor que el que presentaban antes del proceso de depósito, que fue de 280 nm. La dispersión de tamaño de aglomerado dentro de la lámina es grande, de tal modo que pueden encontrarse numerosas partículas individuales de 80 nm de diámetro así como aglomerados de más de 300 nm.
- En cuanto a las propiedades tribomecánicas, la presencia de nanopartículas de IF-WS₂ dentro de una lámina de a-C:H supone un cambio de comportamiento frente a la humedad relativa de la atmósfera. Mientras que la referencia de a-C:H presenta un aumento en la fricción frente a vidia a medida que aumenta la humedad, en una muestra con un 2% de contenido en IF-WS₂ disminuye la fricción a medida que aumenta la humedad.
- En caso de fricción frente a acero, las muestras presentan un aumento del coeficiente de fricción en medios con humedad inferior al 35% y una disminución para humedades mayores que 75%. No hubo efecto apreciable en cuanto a fricción a humedades intermedias.
- El coeficiente de desgaste aumenta al aumentar la humedad siendo en todo caso inferior al mostrado por las referencias. Para humedad del 30% se midió un desgaste de $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para un composite a-C:H/IFLM. En condiciones similares, 25% de humedad, la referencia mostró un desgaste de $8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, cuatro veces superior.

Multicapas. Se lograron crecer multicapas B/C de varias longitudes de periodo por evaporación/condensación alternada de los elementos individuales. Estas multicapas se mostraron estables para periodos superiores a 5 nm. Para periodos inferiores se obtuvo una capa nanocomposite de B y C. El análisis por TEM/EELS nos dio una estructura de grafito en la capa de carbono y de boro metálico con ligera participación de B₄C para la capa de boro.

- Se lograron crecer multicapas C/BN de varias longitudes de periodo mediante evaporación/condensación de carbono y deposición por IBAD de BN de manera alternada. La estructura de multicapas se mostró estable para periodos de 2.5 nm o superiores, observándose mezclado atómico para periodos inferiores.
- En general puede decirse que la estructura de las capas individuales tanto de C como de BN es una estructura de planos hexagonales (002) deformados y entrecruzados, con los planos basales (002) del grafito paralelos al sustrato y los del BN perpendiculares al mismo. Estas estructuras hexagonales aparecen más deformadas cuanto menor es el periodo de la multicapa debido a efectos de distorsión en las proximidades de la intercara.
- En las multicapas con periodo 2.5 nm o superior no se observó mezclado atómico. La intercara de carbono sobre BN es abrupta, mientras que en la intercara de BN sobre carbono existe mezclado atómico y formación de fase ternaria a lo largo de un espesor de 1 nm por efecto del bombardeo con iones. Se detectaron regiones con estructura “*fullerene-like*” en esa misma intercara. Al igual que se vio en las nanopartículas de BCN, la formación de fase ternaria favorece la aparición de estructura “*fullerene-like*”. La espectroscopía global de las capas muestra que las fases presentes en la intercara cobran importancia al disminuir el periodo de la misma.
- Las multicapas C/BN son mecánicamente estables frente a ensayos “ball-on-disc” bajo una carga de 3 N a 300 rpm frente a acero. No se observó delaminación ni fractura tras 30.000 ciclos, ni de la lámina con el sustrato ni de las subcapas entre sí.

